

Untersuchungen zum Einfluss seeinterner Verfahren auf die Phosphor-Diagenese in Sedimenten

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des akademischen Grades
d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m
(Dr. rer. nat.)
im Fach Biologie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin

von
Dipl.-Ing. Jörg Lewandowski
geboren am 11.05.67 in Paderborn (Nordrhein-Westfalen)

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin
Prof. Dr. Jürgen Mlynek

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Prof. Dr. Michael Linscheid

Gutachter: 1. Prof. Dr. C. E. W. Steinberg
2. Prof. Dr. R. Koschel
3. Prof. Dr. R. Psenner

Tag der mündlichen Prüfung: 06.12.02

Dank

Ich möchte allen danken, die mich dabei unterstützt haben, diese Dissertation zu schreiben. Für mich war die Zeit am Leibniz-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei (IGB) eine sehr anregende und lehrreiche Zeit.

Mein Projektleiter Dr. Michael Hupfer stand mir jederzeit für inhaltliche Diskussionen zur Verfügung und gewährte mir gleichzeitig den Freiraum, der produktives kreatives Arbeiten erst möglich macht. So konnte ich meine fachlichen und persönlichen Grenzen erweitern und lernte von ihm viel über wissenschaftliches Arbeiten. Christiane Herzog führte unermüdlich und gewissenhaft unzählige Analyse für mich durch, war im Labor immer mit praktischen Anregungen zur Stelle und achtete vorbildlich darauf, dass sich kein unsauberes Arbeiten einschlich. Mit meiner im gleichen Projekt angestellten Dr.-Schwester Inke Schauser führte ich viele spannende und hilfreiche Fachdiskussionen. Von ihr, Stefanie Renner und Ulrike Rheinfurth bekam ich auch in einer sehr schwierigen Phase die notwendige moralische Unterstützung.

Prof. Christian Steinberg möchte ich für das entgegengebrachte Vertrauen und die verantwortliche Betreuung meiner Arbeit danken; mein Dank gilt auch den anderen Gutachtern Prof. Rainer Koschel und Prof. Roland Psenner, sowie den Kommissionsmitgliedern Prof. Rudolf Ehwald, Dr. Andreas Niklisch und Prof. Werner Kloas für ihre Bereitschaft, sich mit meiner Arbeit kritisch auseinanderzusetzen.

Die MitarbeiterInnen des Zentralen Chemielabors des IGBs standen mir bei Bedarf mit Rat und Tat zur Seite, insbesondere Hans-Jürgen Exner am Atomabsorptionsspektrometer, Katja Osten am Ionenchromatograph, Monika Spangenberg bei der Ammoniumbestimmung, Dr. Elke Zwirnmann bei der Bestimmung des ungelösten anorganischen Kohlenstoffs sowie Anja Dollan und Miriam Schulz bei gemeinsamen Probenahmeausfahrten. Bernd Schütze fertigte verschiedene Geräte für mich an. Ulrike Rheinfurth (TU Berlin), Anja Dollan (HU Berlin) und Kristina Rüter (TU Berlin) haben mit ihren Diplom-, Projekt- und Studienarbeiten zum Gelingen meiner Doktorarbeit beigetragen. Weitere MitarbeiterInnen des IGBs, denen ich danken möchte, sind Thomas Hintze für die Wartung der H2O-Sonden, Herr Hochschild und Frau Voss für die Instandhaltung meines Rechners, Hartmut Gaertner und Stephan Bednarz für die Erfüllung meiner Fahrzeugwünsche, Frau Sieber und Frau Hentschel für die Beschaffung der von mir benötigten Literatur und Katrin Lehmann für die Unterstützung beim Überwinden bürokratischer Hürden. Auch Herrn Andres (IMA Umwelttechnik GmbH), Herrn Kußmann (ehemals StAU Halle), Herrn Bornemann (ehemals StAU Halle), Ingrid Carmienke (StUFa Leipzig), Andreas Becker (Universität Halle) und Ronald Varlemann (FU Berlin) möchte ich für die angenehme Zusammenarbeit danken.

Dr. Michael Hupfer (IGB), Inke Schauser (IGB), Christiane Herzog (IGB), Stefan Bruns (Polyplan GmbH), Dr. Peter Casper (IGB), Dr. Werner Eckert (Oceanographic and Limnological Research, Israel), Thomas Gonsiorczyk (IGB), Dr. Jörg Gelbrecht (IGB), Dr. Ekkehard Holzbecher (IGB), Dr. Andreas Kleeberg (BTU Cottbus), Dr. Jürgen Mathes (Umweltministerium Mecklenburg-Vorpommern), Michael Meyer-Jenin (Behörde für Umwelt und Gesundheit, Hamburg), Dr. Gertrud Nürnberg (Freshwater Research, Kanada), Heike Podey (ETH Zürich), Prof. Christian Steinberg (IGB), Dr. Kai-Uwe Ulrich (ehemals TU Dresden), Gerlinde Wauer (IGB) und Sandra Zimmermann haben die Arbeit bzw. Teile daraus Korrektur gelesen. Mit ihnen führte ich anregende Diskussionen und von ihnen erhielt ich wertvolle Hinweise. Dr. Sarah Poynton (IGB) korrigierte sprachliche Schwächen der englischsprachigen Teile.

Die Arbeit wurde vom BMBF im Rahmen des Projektes „Steuerung der P-Retention in Sedimenten durch seeinterne Maßnahmen. Erarbeitung eines wissenschaftlichen Konzeptes für den Einsatz von Restaurierungsverfahren“ gefördert (Förderkennzeichen 02WT9822/4). Das IGB hat ebenfalls finanzielle, personelle und materielle Ressourcen beigesteuert. Ein Dank hierfür an Dr. Jörg Gelbrecht und Prof. Christian Steinberg.

Ein ganz herzliches „Dankeschön“ auch meinem Mitbewohner Tim, meinen Eltern Edith und Horst und meinen FreundInnen für ihre Geduld und Unterstützung in den letzten Jahren. Der größte Dank geht jedoch an Sandra, denn ohne ihre Liebe, wäre diese Dissertation nicht das geworden, was sie ist.

Inhaltsverzeichnis

Dank	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	VIII
1 Zusammenfassung / Summary	1
2 Einleitung und Zielstellung	5
3 Phosphor-Freisetzungspotential	11
3.1 Tiefenprofile des Gesamtposphors	11
3.1.1 Entnahme von Sedimentkernen	11
3.1.2 Frühdiagenese	17
3.1.3 Auswertung	19
3.2 Phosphor-Bindungsformen	25
3.2.1 Bestimmungsmethoden	25
3.2.2 Fraktionierung nach Psenner	28
3.2.3 Auswertung	31
3.3 Schüttelversuche	33
3.3.1 Sorptionsversuche	33
3.3.2 Phosphor-Freisetzungsversuche	35
3.3.3 Auswertung	37
3.4 Schlussfolgerungen	40
4 Phosphor-Freisetzungsraten	41
4.1 Konzentrationsanstieg im Überstandswasser	43
4.1.1 Säulenversuche im Labor	43
4.1.2 Flux-Kammern	47
4.1.3 Hypolimnische Phosphor-Akkumulation	49
4.2 Konzentrationsgradienten an der Sediment-Wasser-Grenze	52
4.2.1 Kernentnahme	53
4.2.2 In-situ Filtration	54
4.2.3 Milli- und Mikrosensoren	55
4.2.4 Dialyse-Sammler	56
4.2.5 Fluxberechnungen	64
4.2.6 Umsatzraten	65
4.3 Räumliche und zeitliche Heterogenität	67
4.4 Schlussfolgerungen	68
5 Synopsis	71
6 Literatur	75
7 Anhänge	

Anhang 1

Lewandowski, Jörg; Schauser, Inke & Hupfer, Michael (2002).
Bedeutung von Vor- und Nachuntersuchungen in der Seentherapie.
The significance of pre- and post-restoration studies in lake therapy
(German with English abstract).
Wasser & Boden **54**, 21-25.

Anhang 2

Lewandowski, Jörg; Rüter, Kristina & Hupfer, Michael (2002).
Two-dimensional small-scale variability of pore water phosphate in freshwater lakes:
Results from a novel dialysis sampler.
Zweidimensionale kleinräumige Variabilität von Phosphat im Porenwasser in Seen:
Ergebnisse eines neuen Dialysesammlers (englisch).
Environmental Science & Technology **36**, 2039-2047.

Anhang 3

Lewandowski, Jörg; Schauser, Inke & Hupfer, Michael (2002).
Die Bedeutung von Sedimentuntersuchungen bei der Auswahl
geeigneter Sanierungs- und Restaurierungsmaßnahmen.
The importance of sediment studies in the selection of restoration measures
(German with English abstract and summary).
Hydrologie und Wasserbewirtschaftung **46**, 2-13.

Anhang 4

Lewandowski, Jörg; Schauser, Inke & Hupfer, Michael.
Long-term effects of phosphorus precipitations with alum
in hypereutrophic Lake Süßer See (Germany).
Langfristige Wirkungen von Phosphorfällungen mit Aluminiumsulfat
im hypertrophen Süßen See, Deutschland (englisch).
Water Research, eingereicht.

Erklärung

Lebenslauf

Publikationsliste

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1.** P-Bilanz eines Sees vor und nach Lastsenkung (erweitert nach HUPFER et al. 1997). Die Länge der schwarzen Pfeile stellt dar, wie groß die entsprechenden Bilanzgrößen sind. A. Stationärzustand mit hoher externer P-Last. B. Weitgehend unverändert hohe interne P-Last nach Senkung der externen P-Last.
- Abb. 2.** Verschiedene Sedimentstecher und Probengreifer. (A) Ekman-Probengreifer modifiziert nach HÅKANSON (1973) (EKMAN 1911, Zeichnung aus BLOMQVIST 1985), (B) Jenkins-Probennehmer (MORTIMER 1942, Zeichnung aus BLOMQVIST 1985), (C), Kajak-Corer (KAJAK et al. 1965, Zeichnung aus BLOMQVIST 1985), (D) Mondsee-Corer (Fa. Uwitec, Zeichnung S. ZIMMERMANN), (E) Phleger-Corer (HÅKANSON & JANSSON 1983, Zeichnung S. ZIMMERMANN).
- Abb. 3.** Sedimentschneider für Mondsee-Corer (Fa. Uwitec).
- Abb. 4.** Theoretisches TP-Profil. A. Keine Frühdiagenese. Beim Sedimentwachstum verändert sich der TP-Gehalt für eine definierte Sedimenttiefe x, aber nicht für eine spezifische Schicht S. B. Stationäre Bedingungen. Beim Sedimentwachstum bleibt der TP-Gehalt für eine definierte Sedimenttiefe x konstant, aber verändert sich für eine spezifische Schicht S (verändert nach BERNER 1980).
- Abb. 5.** Seesedimente mit unterschiedlichem Vorrat an temporären P-Formen bei gleicher P-Rücklösungsrate. RL - Rücklösung, BS - Bruttosedimentation, NS - Nettosedimentation. Die Summe der grauen Flächen stellt das Rücklösungspotential dar (verändert nach HUPFER & ZIPPEL 1998).
- Abb. 6.** TP-Profile verschiedener Gewässer. Die zugehörigen Probenahmedaten sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Zu beachten ist, dass die Skala der TP-Konzentration in den verschiedenen Diagrammen variiert.
- Abb. 7.** Schematische Darstellung des Analysengangs der P-Fraktionierung von Sedimenten (verändert nach PSENNER et al. 1984). Die Extraktionsmittel sind in Tabelle 2 beschrieben.
- Abb. 8.** Schichtweise P-Fraktionierung eines Sedimentkerns des Burgsees aus 13 m Wassertiefe vom 18.05.99.
- Abb. 9.** P-Fraktionierungen verschiedener Gewässer (Sedimentschicht 0 - 5 cm).
- Abb. 10.** P-Freisetzungsversuche mit verschiedenen Sedimenten aus dem Burgsee. Jeweils Sedimentschicht 0 - 10 cm aus dem epilimnischen (Wassertiefe ca. 3 m), hypolimnischen (Wassertiefe ca. 13 m) und monimolimnischen (Wassertiefe ca. 24 m) Sedimentbereich entnommen am 16.10.00. A bis C: Schüttelzeit jeweils 48 Stunden. D: Schüttelzeit jeweils 1 Stunde. B: Bicarbonat-Dithionit-Lösung als Schüttellösung. A, C und D: Destilliertes Wasser als Schüttellösung. A, B und D: Versuchsdurchführung im Überkopfschüttler. C: Aufschütteln des Sedimentes nur am Anfang und Ende jeder Standzeit. Versuchsdurchführung in Glovebox. A bis C: n = 3. D: n = 2. Dargestellt sind Mittelwerte (dünne schwarze Linien), Spannweiten (I) und die in Tabelle 4 dargestellten Anpassungen (dicke graue Linien).
- Abb. 11.** Säulenversuchsanlage zur Messung von P-Freisetzungsraten unter kontrollierten pH-, Redox- und Temperatur-Bedingungen. Konstante Dicke der DBL durch Zirkulation des Wasserkörpers. Großes Wasservolumen, um konzentrationsbedingte Hemmung der P-Freisetzung zu verhindern. Automatische Aufzeichnung von pH-Wert, Temperatur und Redoxpotential.
- Abb. 12.** P-Freisetzungsraten gemessen in Säulenversuchen mit Sedimenten des Müllroser Sees (Berechnung nach Gleichung 9).
- Abb. 13.** Wasservolumen der verschiedenen Tiefensegmente des Auensees. Temperaturschichtung, SRP-Profil und P-Mengen in den Tiefensegmenten des Auensees am 24.08.99 am tiefsten Punkt (Stelle 1).
- Abb. 14.** O₂-Profil in einem Sedimentkern der tiefsten Stelle des Süßen Sees, entnommen am 11.09.01, gemessen mit einer Mikroelektrode der Fa. Unisense unter in-situ Bedingungen (Temperatur 13,5 °C, Überstandswasser O₂ gesättigt und in Bewegung).

Abb. 15. Aufbau eines Dialyse-Porenwassersammlers.

Abb. 16. SRP-, SO_4^{2-} -, $\text{NO}_3\text{-N}$ -, Redox- und pH-Porenwasserprofile des Müllroser Sees gemessen am 17.08.99 mit einem Dialyse-Porenwassersammler.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Freisetzungspotentiale verschiedener Sedimentkerne berechnet auf der Grundlage von TP-Profilen.

Tabelle 2. Sequenz des Extraktionsverfahrens nach PSENNER et al. (1984) modifiziert nach HUPFER et al. (1995a) und ungefähre Spezifizierung der einzelnen P-Fractionen.

Tabelle 3. Freisetzungspotentiale verschiedener Sedimentkerne berechnet auf der Grundlage von P-Fraktionierungen nach PSENNER et al. (1984) (Fraktionen $\text{NH}_4\text{Cl-P}$, BD-P , NaOH-NRP ; Schichten 0-5 und 0-10 cm).

Tabelle 4. P-Freisetzungspotentiale ermittelt nach Gleichung 7 mit verschiedenen P-Freisetzungsversuchen für Sedimente aus dem Epilimnion, Hypolimnion und Monimolimnion des Burgsees, entnommen am 16.10.00. Sedimentschicht 0 - 10 cm. Einzelmeßwerte in Abb. 10 dargestellt. Anpassung an Kinetik 1. Ordnung (Gleichung 6). Schätzmethode Levenberg-Marquardt berechnet mit Statistiksoftware SPSS Version 9.0, 1999.

Tabelle 5. Molekulare Diffusionskoeffizienten [$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$] ausgewählter Ionen bei 25 °C (LI & GREGORY 1974).

Tabelle 6. P-Freisetzungsraten verschiedener Gewässer berechnet auf der Grundlage von SRP-Porenwassergradienten an der Sediment-Wasser-Grenze.

Abkürzungsverzeichnis

Nicht aufgeführt sind Abkürzungen und Formelzeichen, die ausschließlich in einer Abbildung oder Formel verwendet wurden und an der entsprechenden Stelle in einer Legende erläutert werden. Auf die Erklärung chemischen Symbole für Elemente und Verbindungen wurde verzichtet.

BD	Bicarbonat-Dithionit
BD-P	Gesamtphosphor in der Bicarbonat-Dithionit-Fraktion ¹
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
DBL	diffusive Grenzschicht (engl. „diffusive boundary layer“)
DET	Diffusionsgleichgewicht in dünnen Schichten (engl. „diffusional equilibration in thin films“)
DGL	Deutsche Gesellschaft für Limnologie
DGT	Diffusionsgradient zwischen dünnen Schichten (engl. „diffusive gradients in thin films“)
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (engl. „dissolved organic carbon“)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
E _H	Redoxpotential
engl.	englisch
ETH Zürich	Eidgenössisch Technische Hochschule Zürich
FU Berlin	Freie Universität Berlin
HCl-P	Gesamtphosphor in der Salzsäure-Fraktion ¹
HU Berlin	Humboldt-Universität Berlin
IASWS	International Association of Sediment and Water Science
IGB	Leibniz-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei
LfUG	Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie
n	Anzahl
NALMS	North American Lake Management Society
NaOH-NRP	nicht-molybdatreaktiver Phosphor in der Natriumhydroxid-Fraktion ¹
NaOH-SRP	molybdatreaktiver Phosphor in der Natriumhydroxid-Fraktion ¹
NH ₄ Cl-P	Gesamtphosphor in der Ammoniumchlorid-Fraktion ¹
NMR	Kernmagnetresonanz (engl. „nuclear magnetic resonance“)
NO ₃ -N	Nitrat-Stickstoff
NRP	nicht-molybdatreaktiver Phosphor
PIXE	protoneninduzierte Röntgenemissionsspektrometrie (engl. „proton-induced X-ray emission“)
PO ₄ -P	ortho-Phosphat-Phosphor
P _{Pool}	Phosphor-Pool = Phosphor-Freisetzungspotential
PVC	Polyvinylchlorid
R ²	Bestimmtheitsmaß
SMUL	Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landesentwicklung
SRP	molybdatreaktiver Phosphor (engl. „soluble reactive phosphorus“)
StAU Halle	Staatliches Amt für Umweltschutz Halle
StUFa Leipzig	Staatliches Umweltfachamt Leipzig
TM	Trockenmasse
TP	Gesamtphosphor
TP _{Min}	permanent gebundener Phosphor = kleinster Gesamtphosphorgehalt des Tiefenprofils
TU	Technische Universität

¹der Fraktionierung nach PSENNER et al. (1984) (vgl. Kap. 3.2.2, insbesondere Tabelle 2)

1 Zusammenfassung

Viele seeinterne Maßnahmen zielen darauf, die Phytoplanktonentwicklung über die Verfügbarkeit von Phosphor (P) im Wasserkörper zu steuern. Die meisten Restaurierungsverfahren sollen über eine Erhöhung der P-Bruttosedimentation oder Verminderung der P-Rücklösung die P-Retention im Sediment beeinflussen. Daher sind Sedimentuntersuchungen zur Abschätzung der P-Retention und ihrer Veränderung unter dem Einfluss der erwogenen Maßnahmen eine wichtige Voraussetzung für die Auswahl des im konkreten Einzelfall am besten geeigneten Verfahrens. Eine durch Fragebögen und Literaturlauswertung vorgenommene Analyse legt offen, dass die Sedimentuntersuchungen häufig nicht oder mit ungeeigneten Methoden erfolgten und die Therapieversuche daher in der Vergangenheit oft nicht die erwartete Wirkung hatten. Mit einer Kosten-Nutzen-Abschätzung wird gezeigt, dass sich Voruntersuchungen auch finanziell rechnen, obwohl sie aufwendig und teuer sind.

Die Forschung der letzten Jahre hat das Prozessverständnis für die Kopplung der verschiedenen Kreisläufe und das Zusammenspiel von chemischen und biologischen Prozessen erheblich vervollständigt. Wegen der Komplexität ist es jedoch immer noch sehr schwierig, die Wirkung eines technischen Eingriffs genau vorherzusagen. Es werden Untersuchungsmethoden benötigt, die die beteiligten Prozesse und Zustandsgrößen mit ausreichender räumlicher und zeitlicher Auflösung erfassen. Besonders wichtige Größen für seeinterne Maßnahmen sind das P-Freisetzungspotential und die P-Freisetzungsrute. Verschiedene Bestimmungsmethoden für die beiden Größen werden in der Arbeit beschrieben, weiterentwickelt, gegenübergestellt, mit Beispielen veranschaulicht und im Bezug auf ihre Vor- und Nachteile diskutiert. Das P-Freisetzungspotential kann aus der Veränderung der Gesamtphosphorgehalte im Sedimenttiefenprofil, aus den P-Bindungsformen der oberen Sedimentschicht oder aus Desorptionsuntersuchungen mit Sediment der oberen Schicht abgeleitet werden. Die P-Freisetzungsrute kann als Konzentrationsanstieg des Freiwassers in Säulenversuchen, in Flux-Kammern oder im Hypolimnion

gemessen werden. Alternativ ist es möglich, sie aus dem Konzentrationsgradienten des gelösten Phosphors an der Sediment-Wasser-Grenze mit Filtration, Zentrifugation, Sensoren oder Dialysesammlern zu ermitteln.

Ein spezielles Augenmerk wird auf die kleinräumige horizontale Heterogenität der P-Porenwasserkonzentrationen gelegt, da diese Variabilitäten zu fehlerhaften P-Freisetzungsraten führen können. Ein neues Probenahmegerät, ein zweidimensionaler Porenwassersammler, wurde entwickelt, um die P-Porenwasserkonzentrationen mit hoher horizontaler und vertikaler Auflösung messen zu können. Das neue Probenahmegerät erwies sich zur Klärung der Frage, wie viele unabhängige Messungen in einem konkreten Fall für zuverlässige Ergebnisse erforderlich sind, als geeignet. Der Einsatz des zweidimensionalen Porenwassersammlers identifizierte biologische Aktivität als Hauptursache räumlicher Variabilität. Ferner wurde deutlich, dass die räumliche Variabilität der P-Porenwasserkonzentrationen in flachen Gewässern größer als in tiefen Gewässern ist. Bei der Probenahmeplanung und Ergebnisauswertung sollte die räumliche Variabilität auf jeden Fall ausreichend berücksichtigt werden.

An einem konkreten Anwendungsfall (Auensee) werden die vorgestellten Untersuchungsmethoden eingesetzt, um die Auswahl von Restaurierungsverfahren zu demonstrieren. Erst die kombinierte Interpretation von P-Freisetzungspotential und P-Freisetzungsraten erlaubt, die richtigen Schlussfolgerungen für das Untersuchungsgewässer zu ziehen. In einem weiteren Fallbeispiel (Süßer See) wird gezeigt, dass Nachuntersuchungen nicht nur zur Erfolgskontrolle notwendig sind, sondern auch um wissenschaftliche Erkenntnisse zu gewinnen. Im dargestellten Fall wird anhand von Laborversuchen und einer konzeptionellen Modellierung gezeigt, dass eine mit Neusediment überdeckte P-sorbierende Schicht auch bei noch vorhandener Sorptionskapazität keinen nennenswerten Einfluss auf die P-Konzentrationen im Wasserkörper hat. Die mit der vorliegenden Dissertation erfolgte Zusammenschau und kritische Bewertung der Untersuchungsmethoden soll auch dazu dienen, die Lücke zwischen wissenschaftlichem Prozessverständnis und wasserwirtschaftlicher Praxis zu verkleinern.

Summary

Many internal restoration measures in lakes are directed to control of phytoplankton development by limiting the availability of phosphorus (P). Most such measures are aimed at changing P retention in sediment by increasing gross P sedimentation, or reducing P release (Chapter 2). Thus, pre- and post-restoration investigations of the lake sediment, including estimating the actual P retention and its predicted change caused by the considered measure, are an important means for choosing the most appropriate restoration technique and to determine whether restoration was successful. However, our questionnaires and literature study reveal that, in the past, pre-restoration investigations were frequently either omitted or inadequate. Consequently, effectiveness of lake restorations was often low. In contrast, appropriate pre-restoration investigations, increase the prospect of success. Our cost-benefit estimation proves that

pre-restoration investigations, though expensive, reduce costs of lake restorations and increase the cost-benefit relationship (Appendix 1).

Last years' research has improved the knowledge of the complex coupling of the chemical cycles involved, and of the chemical and biological processes in the lake ecosystem. However, it is still difficult to estimate the effects of a technical measure, because we lack investigation methods that record the involved processes with the necessary temporal and spatial resolution. To evaluate internal measures, the P release potential and the P release rate are necessary. In this dissertation, the methods to determine the P release potential and the P release rate are developed, described, exemplified, compared, and their advantages and disadvantages are discussed. The P release potential can be derived from the change of total phosphorus in the sediment depth profile, from P binding forms, or from P desorption experiments in laboratory (Chapter 3). The P release rate can be measured in the water column as increase of phosphorus in core experiments, in flux chambers, or in the hypolimnion of stratified lakes. Alternatively, the P release rate can be determined from P concentration gradients at the sediment-water interface with filtration, centrifugation, microsensors, or dialysis samplers (Chapter 4).

Special attention of this dissertation is focussed on pore water inhomogeneity because it might result in incorrect P release rates. A new device, a two-dimensional pore water sampler, was developed to measure pore water P concentrations with high horizontal and vertical resolution. The new device is shown to be applicable to particular lakes to determine how many independent measurements are necessary to get reliable results. Our use of the two-dimensional pore water sampler determined biological activity as the main cause of the spatial heterogeneity of pore water P concentrations and revealed that the spatial variability is larger in shallow lakes than in deep lakes. The variability should be taken into account when planning a sampling program or evaluating results (Appendix 2).

The proposed sediment investigation methods to determine the P release potential and the P release rate are used at Lake Auensee to demonstrate their use for choosing the most appropriate restoration technique. The case study of Lake Auensee points out that only a combined interpretation of P release potential and P release rate leads to the correct conclusion (Appendix 3). Post-restoration investigations are necessary to check whether a restoration was successful or not, and to gain scientific insight. A study of Lake Süsser See is used as an example for post-restoration investigations of the sediment. Core experiments and a conceptual model are used to show that a buried layer, even with P sorption capacity, has no impact on the P release (Appendix 4). Furthermore, the surveys and critical evaluations contained in this dissertation should decrease the gap between scientific understanding of processes in a lake and practical water management.

2 Einleitung und Zielstellung

Die anthropogen verursachte Eutrophierung von Seen und Talsperren zählt zu den drängendsten Umweltproblemen globalen Ausmaßes (KIRA 1993). Innerhalb weniger Jahrzehnte hat die moderne Gesellschaft viele Meer- und Süßwasserregionen durch erhöhte Phosphor- und Stickstoffimmissionen schwerwiegend geschädigt (FORSBERG 1998). Die als Eutrophierung bezeichnete Zunahme der Primärproduktion führt zu Algenmassen- oder Makrophytenmassenentwicklungen, zum Auftreten toxischer Cyanobakterien, zu hohen Bakteriendichten und zu hohen Respirationsraten. Dies wiederum kann Sauerstoffschwund insbesondere im Tiefenwasser, Fischsterben, Verlust der Artenvielfalt, Geruchsbelästigungen und Freisetzung von weiterem eutrophierungswirksamen Phosphor aus dem Sediment verursachen (MEHNER & BENNDORF 1995, CORRELL 1998, SMITH 1998). Nutzungen des Gewässers wie Trinkwassergewinnung, Fischerei und Erholung werden dadurch eingeschränkt (MEHNER & BENNDORF 1995).

Mit verschiedenen Maßnahmen im Einzugsgebiet (Sanierung) und im See selbst (Restaurierung) sollen eutrophierte Gewässer therapiert und ihre Trophie gesenkt werden, um die Nutzungseinschränkungen zu beseitigen. Bekanntlich gilt Phosphor für viele Gewässer als der bedeutendste produktionsbegrenzende Nährstoff (VOLLENWEIDER 1976) und damit als aussichtsreichster Ansatzpunkt für eine Trophieverminderung. Sogar in Stickstoff-limitierten Gewässern ist eine P-Reduktion gegenüber einer Nitrat-Reduktion zu bevorzugen, da ein Mangel an anorganischen Stickstoffkomponenten das Wachstum der besonders unerwünschten stickstofffixierenden Cyanobakterien begünstigt. Außerdem erhöht Nitrat das Redoxpotential an der Sediment-Wasser-Grenze und kann so die P-Rücklösung aus dem Sediment zumindest vorübergehend reduzieren. Des Weiteren wird Nitrat im Gewässer wirkungsvoll eliminiert. Deshalb setzt sich bei Limnologen neuerdings die Erkenntnis durch, dass es nicht unbedingt sinnvoll ist, eine vollständige Nitratreduktion in Kläranlagen zu fordern (RIPL 1994,

BENNDORF & CLASEN 2001). Allerdings müssen Nitrateinträge ins Grundwasser, in Küstengebiete und ins Trinkwasser unter allen Umständen vermieden werden.

Gewässersanierungen umfassen alle Maßnahmen, die darauf abzielen, die von außen auf ein Gewässer einwirkenden physikalischen, chemischen und biologischen Belastungen zu reduzieren (DFG 2001). Die punktuellen Lastquellen des Phosphors konnten dank Abwasserreinigung und Einsatz phosphatfreier Waschmittel in den letzten Jahrzehnten stark vermindert werden; zur Zeit gewinnen die diffusen Nährstoffeinträge aus der Landwirtschaft über das Grundwasser und die Oberflächenabschwemmung zunehmend an Bedeutung (HARPER et al. 1999). Die diffusen Einträge können durch verschiedene Maßnahmen reduziert werden, beispielsweise eine bedarfsorientierte Düngung, Uferrandstreifen, auf denen nicht gedüngt wird, und eine extensive Flächennutzung. Eine weitere Strategie zur Verminderung der diffusen Einträge besteht darin, ursprüngliche Elemente der Landschaft wie Niedermoore, die als Senken für Phosphor wirken können (GORHAM 1991, SUCCOW & JOOSTEN 2001), wieder in Funktion zu setzen. Alle diese Maßnahmen können dazu beitragen, die externe P-Last auf ein akzeptables Niveau zu senken.

Häufig führen Senkungen der externen P-Last jedoch nicht zu einer raschen Verbesserung der Trophie. Phosphor, der über Jahre im Sediment akkumuliert wurde, wird auch unter den veränderten externen Bedingungen weiterhin aus dem Sediment freigesetzt (interne P-Last). Abbildung 1 veranschaulicht diesen Zusammenhang. Vor der Lastsenkung werden große Mengen von partikulärem und gelöstem Phosphor aus dem Einzugsgebiet in den See importiert (Abb. 1 A). Im See findet eine Umwandlung von gelöstem in partikulären Phosphor statt. Ein Teil des partikulären Phosphors sedimentiert (P-Bruttosedimentation). Im Sediment wird ein Teil davon als gelöster Phosphor an das Porenwasser abgegeben und gelangt wieder in den Wasserkörper (P-Rücklösung bzw. P-Freisetzung). Die Differenz aus P-Bruttosedimentation und P-Rücklösung wird als P-Retention oder P-Nettosedimentation bezeichnet (BLFW 2001). Es handelt sich dabei um den Phosphor, der dauerhaft im Sediment eingelagert wird. Der P-Export aus dem Gewässer ist die Differenz aus P-Import und P-Retention. Über längere Zeiträume sind Sedimente grundsätzlich eine Senke für Phosphor (BOSTRÖM et al. 1982, HUPFER 1995). Nach einer externen Lastsenkung wirken Sedimente jedoch häufig vorübergehend als P-Quelle (PETTERSSON 1998). Abbildung 1 B zeigt ein Gewässer einige Zeit nach Reduktion der externen P-Last. Das System befindet sich noch nicht wieder in einem neuen Stationärzustand. Die P-Rücklösung aus dem Sediment hat sich noch nicht an die neue P-Bruttosedimentation angepasst und ist nur geringfügig gegenüber Abb. 1 A abgesunken. Daher kommt es zur P-Nettofreisetzung aus dem Sediment. Der gesamte See ist vorübergehend eine P-Quelle; der P-Export ist größer als der P-Import.

Im Vergleich zu den P-Mengen im Wasserkörper ist der in den oberflächennahen Sedimentschichten gespeicherte P-Pool groß (BOSTRÖM et al. 1982). Daher können sogar kleine Anteile des im Sediment gespeicherten P-Pools einen signifikanten Einfluss auf die P-Konzentrationen im Seewasser haben, falls sie freigesetzt werden (PETTERSSON 1998). Die Größe des P-Pools

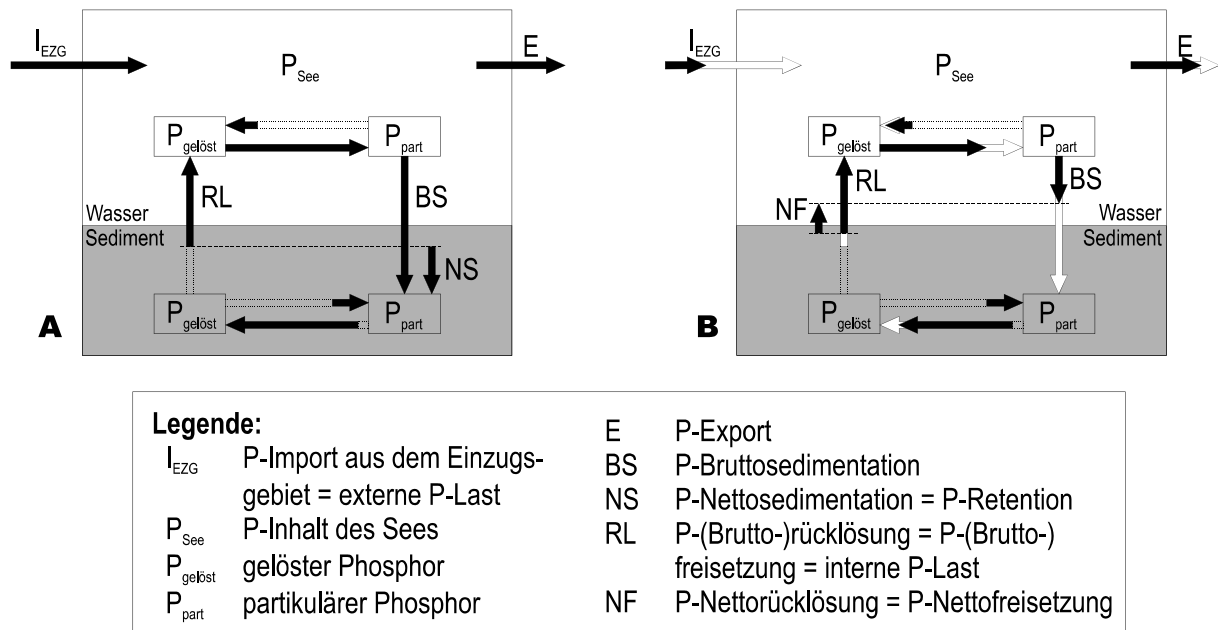


Abb. 1. P-Bilanz eines Sees vor und nach Lastsenkung (erweitert nach HUPFER et al. 1997a). Die Länge der schwarzen Pfeile stellt dar, wie groß die entsprechenden Bilanzgrößen sind.

A. Stationärzustand mit hoher externer P-Last.

B. Weitgehend unverändert hohe interne P-Last nach Senkung der externen P-Last.

sagt jedoch wenig über seine ökologische Relevanz aus, denn es gibt keinen Zusammenhang zwischen dem Gesamtphosphor(TP)-Gehalt des Sedimentes und der P-Freisetzungsrates (HUPFER 1995). Ein hoher TP-Gehalt kann sowohl bedeuten, dass viel Phosphor freigesetzt werden kann, als auch dass viel Phosphor im Sediment zurückgehalten wird. Auch die mikrobielle Aktivität im Sediment spielt in diesem Zusammenhang eine Rolle (CASPER et al. 2000).

Seeinterne Maßnahmen können helfen, den P-Kreislauf zu unterbrechen und den angestrebten Gewässerzustand früher zu erreichen. Strategien zur Steuerung der gewässerinternen ökologischen Prozesse werden als Ökotechnologien bezeichnet (DFG 2001). Ökotechnologien nutzen ökologische Wirkprinzipien technisch, um einen naturnahen, standortgerechten und sich selbstregulierenden Stoff- und Energiehaushalt wiederherzustellen. Dabei verändert man Teilsysteme innerhalb oder außerhalb eines Gewässers derart, dass einzelne seiner Funktionen in einem definierten Zeitraum überproportional wirksam werden (KOSCHEL et al. 1998). Ist keine ausreichende externe Lastsenkung möglich, können seeinterne Maßnahmen die fehlende Lastsenkung bis zu einem gewissen Grad kompensieren. Eine Kopplung von externen und internen Maßnahmen kann dazu führen, dass sich die Wirkung der Maßnahmen bei gleichem Kosteneinsatz erhöht (BENNDORF & CLASEN 2001, DFG 2001). In der Regel können aber seeinterne Maßnahmen längerfristig die Sanierung des Einzugsgebietes nicht ersetzen.

Die erhofften Wirkungen vieler seeinterner Verfahren blieben in der Vergangenheit deutlich hinter den Erwartungen zurück oder sogar gänzlich aus (STEINBERG et al. 2001). Die tatsächliche Erfolgsquote lässt sich schwer ermitteln, da in der nationalen und internationalen Fach-

literatur meist nur dann über Maßnahmen berichtet wird, wenn sie erfolgreich waren. Dabei ließe sich gerade aus Misserfolgen für zukünftige Maßnahmen lernen (BRADSHAW 1996) und damit verhindern, dass ähnliche Fehler immer wieder gemacht werden. In Mecklenburg-Vorpommern wurden Erfolge und Misserfolge von seeinternen Verfahren zusammengestellt (LUNG 1999). Die mit den Maßnahmen angestrebten Verbesserungen der Wasserbeschaffenheit wurden lediglich in 24 % der Fälle vollständig und in 18 % teilweise erreicht (Tabelle 1 im Anhang 1).

Ein ausreichendes Prozessverständnis ist Grundlage für die gezielte Auswahl eines geeigneten Restaurierungsverfahrens (UHLMANN 1983). Untersuchungen vor, während und nach Restaurierungen können aber auch dazu beitragen, noch vorhandene Lücken im Ökosystemverständnis zu schließen (KOSCHEL 1995). Seit die ersten Modellvorstellungen von EINSELE (1938) und MORTIMER (1941, 1942) entwickelt wurden ist das Verständnis für die P-Freisetzen aus dem Sediment erheblich komplexer geworden. Ihre Vorstellungen werden heute nur noch als Sonderfall der P-Freisetzung aufgefasst (STEINBERG 1989). Wichtige Erkenntnisse der letzten Jahre betreffen das Zusammenspiel von chemischen und biologischen Prozessen (GÄCHTER & MEYER 1993, HUPFER et al. 1995b, REDDY et al. 1999, CASPER et al. 2000, DOKULIL et al. 2001) und die Kopplung der verschiedenen Kreisläufe (insbesondere Al, Fe, S, N, P) (CARACO et al. 1993, RODEN & EDMONDS 1997, KOPÁ, EK et al. 2000). Nichtsdestotrotz basieren seeinterne Maßnahmen und deren Auswahl zur Beeinflussung der P-Retention nach wie vor zu einem großen Teil auf den traditionellen Erklärungsmustern. Zum Teil hängt dies damit zusammen, dass im Einzelfall sehr spezielle, wenig verbreitete Voruntersuchungen notwendig sein können, um die Vorgänge in der erforderlichen räumlichen und zeitlichen Auflösung zu erfassen und damit gezielte Eingriffe zu ermöglichen (STEINBERG et al. 2001).

In der Fachliteratur wird mehr oder weniger vollständig beschrieben, welche Größen im Rahmen der Voruntersuchungen ermittelt werden sollten und wie diese Größen zu messen bzw. zu berechnen sind (COOKE et al. 1993, LAWA 1998, HOLDREN et al. 2001, SCHAUER et al. 2002). Da viele Restaurierungsverfahren über eine Erhöhung der P-Bruttosedimentation oder Verminderung der P-Rücklösung auf die P-Retention im Sediment zielen, sind Sedimentuntersuchungen zur Abschätzung der gegenwärtigen P-Retention und ihrer zeitlichen Veränderung unter dem Einfluss der erwogenen Maßnahmen sehr wichtig. Zwei entscheidende, aber schwer erfassbare Größen zur Charakterisierung der P-Retention und ihrer Dynamik sind das P-Freisetzungspotential (mobilisierbarer P-Pool) und die P-Freisetzungsrates (P-Fluxe aus dem Sediment in den Wasserkörper) (LIJLEMA 1993). Eine kombinierte Betrachtung von P-Freisetzungsrates und P-Freisetzungspotential erlaubt Aussagen über die zeitliche Reichweite des P-Vorrats im Sediment und damit über die Bedeutung dieses P-Pools für das Gewässer.

Ein grundsätzliches Problem bei allen diesen Untersuchungen ist die räumliche Variabilität des Sedimentes. In vielen Studien wird von einer kleinräumigen horizontalen Homogenität der Porenwasserkonzentrationen in den verschiedenen Sedimentschichten ausgegangen (BERNER 1980). Ob diese kleinräumige horizontale Homogenität in den Sedimenten eutropher Seen

tatsächlich gegeben ist, ist für Sedimentuntersuchungen von erheblicher Bedeutung, denn je nach Fragestellung und Variabilität der Parameter ist der Untersuchungsumfang im Spannungsfeld von Kosten und Zuverlässigkeit festzulegen.

Es gibt derzeit über 55 verschiedene technische Restaurierungsverfahren (SPIEKER 2002). Einige dieser Maßnahmen zielen über eine Erhöhung der Bruttosedimentation oder eine Verminderung bzw. kurzzeitige Erhöhung der Rücklösung auf die P-Retention im Sediment (SCHAUSER 2002). In SCHAUSER et al. (2002) wird ein zweistufiges Konzept zur Auswahl des für einen spezifischen See am besten geeigneten Verfahrens zur Erhöhung der P-Retention vorgestellt: Nach ersten Voruntersuchungen werden anhand weniger Kriterien für das Gewässer ungeeignete Verfahren aussortiert, denn je nach lokalen Gegebenheiten kommen bei dem einzelnen See nur wenige Maßnahmen in Frage. Beispielsweise funktioniert eine Tiefenwasserableitung nicht in Seen, die über keinen ausreichenden Zufluss verfügen oder polymikotisch sind. In der zweiten Stufe müssen dann in Abhängigkeit der verbliebenen Restaurierungsverfahren nur noch bestimmte zusätzliche Voruntersuchungen durchgeführt und Kriterien überprüft werden. Dies reduziert den für die Entscheidungsfindung notwendigen Untersuchungsaufwand. Beispielsweise muss die Größe „P-Akkumulation im Hypolimnion“ nicht gemessen werden, wenn nach der ersten Stufe nur noch die Restaurierungsmaßnahmen Entschlammung, Sedimentabdeckung und Oxidation der Sedimentoberfläche mit Sauerstoff oder Nitrat in Frage kommen (SCHAUSER et al. 2002).

Mit der vorliegenden Dissertation werden folgende Ziele verfolgt:

- Die Notwendigkeit von Vor-, Begleit- und Nachuntersuchungen soll aus limnologischer und ökonomischer Sicht begründet werden, damit sie Eingang in die wasserwirtschaftliche Praxis finden. Deshalb sollen Sedimentuntersuchungsmethoden bereitgestellt werden, damit das in den letzten Jahren komplexer gewordene Prozessverständnis bei der Auswahl von seeinternen Verfahren angemessen berücksichtigt werden kann.
- Untersuchungsmethoden für die P-Retention der Sedimente sollen anhand aktueller Literatur zusammengestellt, weiterentwickelt, diskutiert und bewertet werden. Die Bestimmungsmethoden für das P-Freisetzungspotential und die P-Freisetzungsraten werden auf über 8 Seen, an denen interne Maßnahmen durchgeführt wurden oder geplant sind, angewendet. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die kleinräumliche horizontale Variabilität des Porenwassers und deren Konsequenzen für Probenahmen gelegt. Zu diesem Zweck wurde ein neues Gerät entwickelt.
- An einem konkreten Beispiel soll auf der Grundlage der Ergebnisse der Voruntersuchungen eine geeignete Restaurierungsstrategie konzipiert werden. Außerdem soll gezeigt werden, dass eine Erfolgskontrolle nur auf der Grundlage von Voruntersuchungen und Zieldefinitionen erfolgen kann.
- An einem Fallbeispiel soll die langfristige Wirksamkeit einer Restaurierungsmaßnahme – einer Fällung mit Aluminiumsulfat – mit Laborversuchen und einer konzeptionellen Modellierung untersucht werden. Dabei geht es nicht um eine Erfolgskontrolle, sondern um die Erweiterung des Prozeßverständnisses.

3 Phosphor-Freisetzungspotential

Das P-Freisetzungspotential ist der Teil des Sediment-P-Pools, der im Verlauf der Frühdiagenese mobilisierbar ist. Die Schwierigkeit besteht darin, während einer vergleichsweise kurzen Untersuchungsphase, eine Größe zu bestimmen, die über einen wesentlich längeren Zeitraum freigesetzt wird. Drei verschiedene Methoden werden in dieser Dissertation ausführlich vorgestellt und ihre Vor- und Nachteile diskutiert. Das P-Freisetzungspotential kann aus der Veränderung der TP-Gehalte im Sedimenttiefenprofil, aus den P-Bindungsformen der oberen Sedimentschicht oder aus den Ergebnissen von Schüttelversuchen mit Sediment der oberen Sedimentschicht abgeleitet werden.

3.1 Tiefenprofile des Gesamtphosphors

3.1.1 Entnahme von Sedimentkernen

Übersicht. Ziel der Probenahme ist es, eine repräsentative, ungestörte Sedimentprobe zu gewinnen. Bei der Auswahl der dazu notwendigen Probenahmegeräte und -techniken ist eine Vielzahl von Faktoren zu berücksichtigen, z. B. physikalische Sedimentbeschaffenheit, erforderliche Probenmenge, zugrundeliegende Fragestellung und Untersuchungsgrößen, Probenanzahl, Zugänglichkeit der Probenahmestellen, verfügbares Budget, vorhandenes Personal, einsetzbare Boote und Wetterbedingungen (MUDROCH & MAC KNIGHT 1991). Es gibt viele verschiedene Probenahmegeräte für Sedimentkerne, die sich im wesentlichen auf wenige frühzeitige Modelle zurückführen lassen. Diese wurden im Laufe der Zeit in verschiedenen Details weiterentwickelt (MUDROCH & MAC KNIGHT 1991). Grundsätzlich zu unterscheiden ist zwischen Probengreifern (engl. "Grab sampler", z. B. Birge-Ekman- Sampler, EKMAN 1911, BIRGE 1922, Abb. 2 A), Sedimentstechern (engl. "Corer", Übersicht bei MUDROCH & MAC

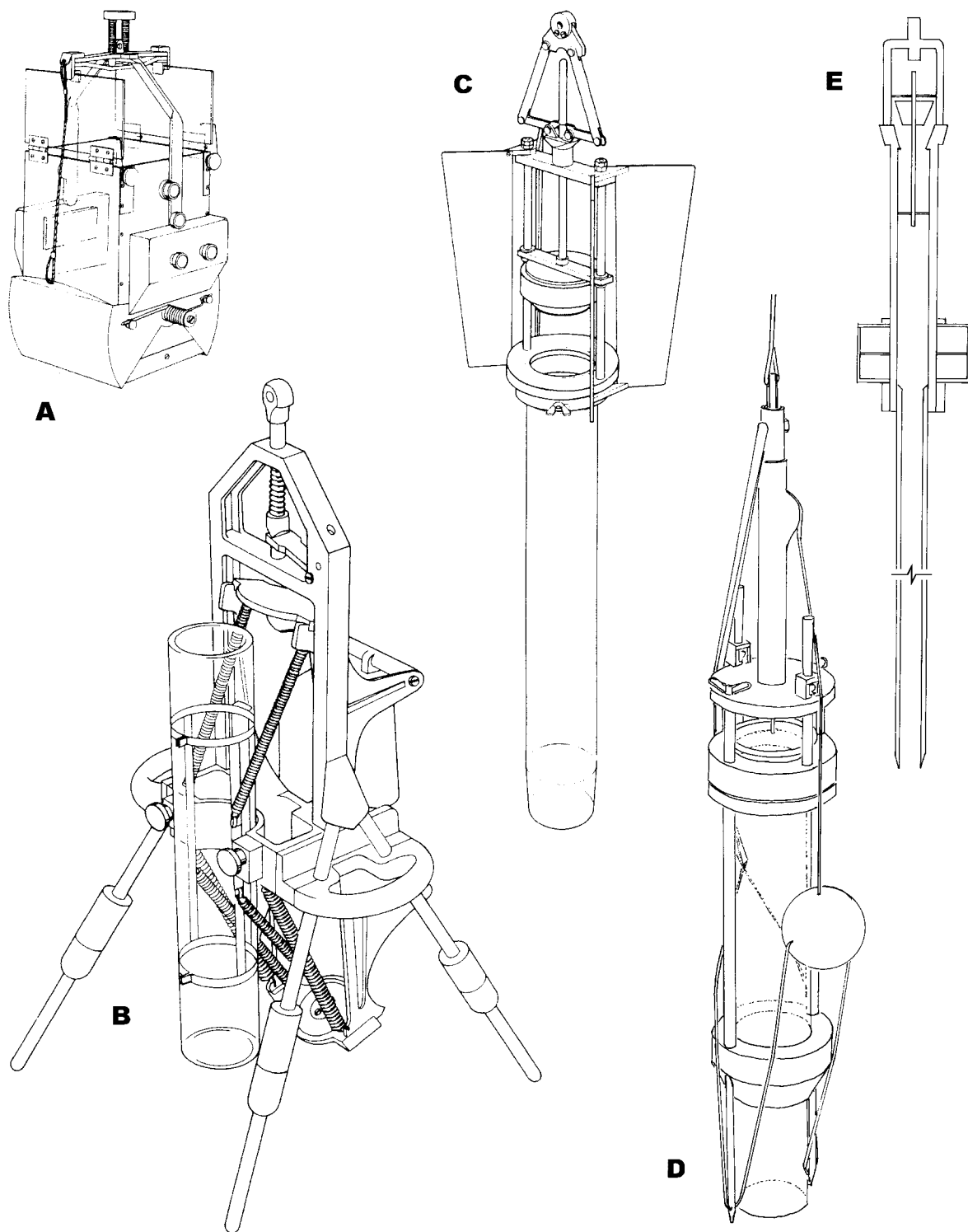


Abb. 2. Verschiedene Sedimentstecher und Probengreifer. (A) Ekman-Probengreifer modifiziert nach HÄKANSON (1973) (EKMAN 1911, Zeichnung aus BLOMQVIST 1985), (B) Jenkins-Probennehmer (MORTIMER 1942, Zeichnung aus BLOMQVIST 1985), (C), Kajak-Corer (KAJAK et al. 1965, Zeichnung aus BLOMQVIST 1985), (D) Mondsee-Corer (Fa. Uwitec, Zeichnung S. ZIMMERMANN), (E) Phleger-Corer (HÄKANSON & JANSSON 1983, Zeichnung S. ZIMMERMANN).

KNIGHT 1991, Abb. 2 B bis E) und der Entnahme gefrorener Sedimentkerne (engl. "Freeze-Core-Technik", z. B. RENBERG & HANSSON 1993).

Probengreifer. Probengreifer wurden nach SCHWOERBEL (1994) in erster Linie zur Untersuchung der Bodenfauna entwickelt. Mit ihnen können Oberflächensedimente gewonnen werden, jedoch nur ohne vertikale Auflösung der oberen Sedimentschichten (MUDROCH & MAC KNIGHT 1991). Deshalb kommen Probengreifer für die Untersuchung von P-Freisetzungsraten und P-Freisetzungspotentialen nicht in Frage.

Freeze-Core-Technik. Bei der Freeze-Core-Technik wird ein Rohr (z. B. SHAPIRO 1958), eine Box (HUTTUNEN & MERILÄINEN 1978) oder ein Keil (RENNBERG 1981) in das Sediment getrieben. Das Probenahmegerät wird vor dem Einsatz, oder besser erst nachdem es im Sediment positioniert wurde, mit einem Kühlmittel gefüllt (LOTTER et al. 1997a). Hierfür werden flüssiger Stickstoff (PACHUR et al. 1984) oder ein alkoholisches Kühlmittel, das mit Trockeneis gekühlt wird (RENNBERG & HANSSON 1993), verwendet. Die Sedimentprobe wird am Probenahmegerät festgefroren und mit ihm zusammen entnommen. Mit dieser Technik lassen sich Sedimentproben mit extrem hoher vertikaler Auflösung von bis zu 30 µm ohne Störung der Schichtung gewinnen (z. B. LOTTER et al. 1997a). Die Freeze-Core-Technik wird vor allem für paläolimnische Untersuchungen (BLOMQUIST 1991) und für Probenahmen von Schotter- und Sandersedimenten (BRETSCHKO 1985) eingesetzt. Durch den Einfriervorgang kommt es zu chemischen, biologischen und physikalischen Veränderungen der Probenbeschaffenheit. Beispielsweise stellte BRETSCHKO (1985) fest, dass die Fauna während des Einfrierprozesses flieht. Die Veränderungen bedeuten für die im Folgenden betrachteten Fragestellungen, dass die Freeze-Core-Technik zwar für die Bestimmung von TP-Gehalten eingesetzt werden kann, aber für P-Fraktionierungen oder Säulenversuche und damit die Bestimmung von P-Freisetzungsraten und P-Freisetzungspotentialen ungeeignet ist. Darüber hinaus ist sie aufwendiger als andere Probenahmetechniken.

Sedimentstecher. Sedimentstecher erlauben eine vertikale Auflösung des Sedimentes (MUDROCH & MAC KNIGHT 1991). Probenahmen erfolgen gewöhnlich von einem Boot, einer Plattform oder einer Eisfläche aus. Die Stecher werden meistens an einem Seil heruntergelassen. In flachen Gewässern werden Corer auch mit einem Gestänge ins Sediment gedrückt (CASPER 1999). Bei den Stechern kann zwischen Schwerkraft-Corern, Vibrations-Corern, Box-Corern und Kolben-Corern unterschieden werden. Die meisten Corer sind für die Entnahme mariner Sedimente entwickelt worden. Schwerkraft-Corer drücken ein hohles Kernrohr aufgrund ihres Gewichts in das Sediment (MUDROCH & MAC KNIGHT 1991). Vibrations-Corer sinken durch eine Vibration in das Sediment (MUDROCH & MAC KNIGHT 1991). Bei den Kolben-Corern wird zunächst unmittelbar über der Sediment-Wasser-Grenze ein Kolben platziert und dann das ihn umgebende Kernrohr ins Sediment geschoben. Dabei erzeugt der Kolben im Kernrohr einen Unterdruck, der den Probeneintritt in das Kernrohr gewährleistet (MUDROCH & MAC KNIGHT 1991). Bei dem Box-Corer wird zunächst eine rechteckige, unten offene Metallbox in das Sediment gedrückt, bevor ähnlich wie bei den Probengreifern von der Seite her eine

Metallplatte durch das Sediment unter die Box geschoben wird (MUDROCH & MAC KNIGHT 1991). Sie werden daher von einigen Autoren und Autorinnen zu den Probengreifern gezählt (z. B. BLOMQVIST 1991). Übliche Vibrations-Corer, Box-Corer und Kolben-Corer sind so groß und schwer, dass sie nur von Schiffen aus mittels Kränen eingesetzt werden können (MUDROCH & MAC KNIGHT 1991). Lediglich vom Kolben-Corer gibt es kleinere Bauformen. Nach verschiedenen Untersuchungen wird bei der Probenahme mit Kolben-Corern die Sedimentschichtung insbesondere der obersten Schichten erheblich gestört, oder diese Schichten gehen gänzlich verloren (BOUMA & BOERMA 1968, MC COY & VON HERZEN 1971, BLOMQVIST 1991, MUDROCH & MAC KNIGHT 1991). Auch in Box-Corern wird die Schichtung des weichen Oberflächensedimentes häufig gestört (BLOMQVIST 1991). Da für die Bestimmung von P-Freisetzungsraten und P-Freisetzungspotentialen die obersten Sedimentschichten besonders wichtig sind, wird im Folgenden nur die Schwerkraft-Corer genauer betrachtet.

Schwerkraft-Corer. Schwerkraft-Corer bestehen üblicherweise aus einem hohlen Kernrohr aus Kunststoff, das die Sedimentprobe aufnimmt. Am oberen Ende des Kernrohrs befindet sich ein Ventil, das beim Herabsinken des Sedimentstechers eine freie Durchströmung des Kernrohrs erlaubt, um den Wasserwiderstand zu reduzieren und die Druckwelle auf das Sediment zu reduzieren. Beim Hochziehen des Sedimentstechers ist das Ventil geschlossen und verhindert so ein Herausgleiten des Probenmaterials. Viele Corer haben am unteren Ende des Kerns einen Bohrkopf, der ein besseres Eindringen des Sedimentstechers ermöglicht, und einen Kernfänger, der sicherstellt, dass die Probe nicht aus dem Kernrohr herausrutscht. Diese Verschlussmechanismen werden entweder durch Fallgewichte oder durch Zugentlastung beim Aufsetzen auf bzw. Eindringen in das Sediment ausgelöst (CASPER 1999). Einige Schwerkraft-Corer können optional mit Zusatzgewichten bestückt werden, um die Eindringtiefe zu regulieren. Bestimmte Sedimentstecher sind mit stabilisierenden Flossen ausgerüstet, um ein vertikales Absinken des Stecher ohne Schräglage zu gewährleisten (MUDROCH & MAC KNIGHT 1991, BfG 1996).

Der Phleger-Corer (HÅKANSON & JANSSON 1983, MUDROCH & MAC KNIGHT 1991, BfG 1996, Abb. 2 E) und der Kajak-Corer (KAJAK et al. 1965, Abb. 2 C) unterscheiden sich nur durch den Aufbau der Ventilklappe am oberen Kernende (Abb. 2). Da der Kerndurchmesser bei diesen Corern gering ist und damit die Wandhaftung im Verhältnis zum Volumen groß ist, wird bei ihnen auf einen Kernfänger verzichtet (HÅKANSON & JANSSON 1983). Wie bei den anderen Corern gibt es auch bei den Schwerkraft-Corern einige schwere Ausführungen, die nur von Schiffen aus heruntergelassen werden können. Weitere Sedimentstecher unterscheiden sich von den vorgenannten durch das Vorhandensein von verschiedenen Kernfängern. Bei dem Apfelsinenkernfänger handelt es sich um kreisförmig angeordnete Metallfinger am unteren Kernrohrende. Die Metallfinger klappen beim Eindringen von Sediment nach oben und werden danach von Federn wieder in die horizontale Lage zurückgezogen, um so das Sediment festzuhalten. Nachteil an diesem System ist, dass es in sehr weichen Sedimenten nicht funktioniert und dass die Sedimentstruktur quasi durchharkt wird (MUDROCH & MAC KNIGHT 1991).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der sogenannte Mondsee-Corer der Fa. Uwitec (www.uwitec.at) eingesetzt (Abb. 2 D). Dabei handelt es sich um einen Kajak-Sampler, der zusätzlich mit einem Sedimentfänger ausgerüstet ist (CASPER 1999). Sobald der Zug am Seil deutlich nachgelassen hat, wird als Kernfänger ein Ball ausgelöst, der beim Herausziehen des Corers aus dem Sediment von einem elastischen Band unter die Plexiglasröhre gezogen wird und sie verschließt. Alternativ gibt es von der Fa. Uwitec einen Kajak-Sampler mit hydraulischem Kernfänger. Dabei werden nach Erreichen der maximalen Eindringtiefe und Zugentlastung des Seils zwei Entriegelungshaken geöffnet. Beim Hochziehen des Corers drückt ein Kolben Wasser aus einem Zylinder in eine Verschlussmanschette. Kolben und Zylinder sind vergleichbar mit einer Luftpumpe, die Verschlussmanschette mit einem aufblasbaren Schlauch, der den gesamten Kernquerschnitt verschließt.

Einer der ersten in der Literatur beschriebenen (MORTIMER 1942), bis heute eingesetzten Corer (z. B. FONES et al. 1998), der weitgehend ungestörte Sedimentprobenahmen ermöglicht, ist der relativ komplizierte Jenkins Sampler (Abb. 2 B) (MORTIMER 1971). Die Probenahmeröhre befindet sich in einem Gestell mit vier Füßen. Gestell und Probenahmeröhre sinken in das Sediment ein. Die Zugentlastung des Seils löst den Schließmechanismus aus. Ein oberer und ein unterer Deckel werden von der Seite her langsam auf die Probenahmeröhre geschoben und verschließen diese dicht (MORTIMER 1942).

Probleme. Die alleroberste Sedimentschicht darf trotz ihrer Leichtigkeit bei der Probenahme keinesfalls verloren gehen (OSTROVSKY 2000), denn sie ist eine funktionell besonders wichtige Schicht, die biologisch um mehrere Größenordnungen aktiver ist als die Wassersäule darüber und die tieferen Sedimentschichten darunter (WETZEL 1983). Neben dem Verlust einzelner Fraktionen oder ganzer Schichten sind Sedimentverkürzungen und Störungen der Schichtung weitere häufige Probleme bei der Probenahme (BLOMQVIST 1985, MUDROCH & MAC KNIGHT 1991). Ausgelöst werden die Störungen der Sedimentkerne durch Wasserturbulenzen beim Manövrieren des Probenahmebootes in flachen Gewässern, die hydraulische Druckwelle vor dem herabsinkenden Probenahmegerät, Reibungswiderständen beim Eindringen des Sedimentstechers, Schräglage oder Kippen des Corers und Auswaschung oder sonstigem Verlust von Probenmaterial während der Bergung des Samplers (BLOMQVIST 1991, MUDROCH & MAC KNIGHT 1991). Dünne glatte Wände des Sedimentstechers und ein scharfer Bohrkopf reduzieren den Reibungswiderstand und mindern damit Verwischungen des Sediments (MUDROCH & MAC KNIGHT 1991).

Hauptproblem der Druckwelle ist, dass die extrem weichen Oberflächensedimente weggeschwemmt werden, bevor der Sedimentstecher die Sedimentoberfläche erreicht hat (BLOMQVIST 1991). Um die Druckwelle zu reduzieren, sollte die Wassertiefe vor der Probenahme gemessen werden und die Geschwindigkeit des Probenahmegeräts im Bereich der Sediment-Wasser-Grenze klein gehalten werden (BLOMQVIST 1991, MUDROCH & MAC KNIGHT 1991). Nachteilig kann es in bestimmten Fällen sein, dass sich bei verringerter Sinkgeschwindigkeit auch die Eindringtiefe des Stechers reduziert (MUDROCH & MAC KNIGHT 1991). Alternativ kann ein

Stecher verwendet werden, der zunächst auf dem Sediment aufsetzt und erst danach mit der langsamen Entnahme der Sedimentprobe beginnt (BLOMQVIST 1991). OSTROVSKY (2000) kommt in einem Vergleich verschiedener Methoden zu dem Schluss, dass die Probenahme durch Taucher die besten Ergebnisse liefert. Allerdings erhöht der Einsatz von Tauchern den Aufwand von Probenahmen unverhältnismäßig. Außerdem besteht das Problem, dass ungeübte Taucher durch Bodenkontakt oder ruckartige Bewegungen die obersten Sedimentschichten aufwirbeln und so die Probenahme stören. Daher ist der Einsatz von Schwerkraft-Corern mit langsamer Sinkgeschwindigkeit im Bereich der Sediment-Wasser-Grenze in vielen Fällen die besser geeignete Methode.

Das Stauchen der Sedimente beim Eindringen des Stechers ist um so stärker, je dünner das Entnahmerohr und je höher seine Eindringgeschwindigkeit in das Sediment ist (BLOMQVIST 1985). BLOMQVIST (1985) fand heraus, dass in der obersten, sehr weichen Sedimentschicht mit ihrem hohen Wassergehalt keine oder keine wesentliche Verkürzung der Sedimentsäule auftritt. Des Weiteren fand er einen linearen Zusammenhang zwischen der Sedimenteindringtiefe, bei der die Verkürzung der Sedimentsäule beginnt, und dem Kerndurchmesser. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Kernen mit einem Durchmesser von 6 cm bedeutet dies, dass die Verkürzung bei einer Eindringtiefe von etwa 4,5 cm beginnt und bei einer Kernlänge von 30 cm immerhin etwa 2 cm beträgt (BLOMQVIST 1985). Da Parameter wie beispielsweise der TP-Gehalt auf die Trockenmasse und nicht auf das Volumen bezogen werden, ist diese Verkürzung im Rahmen der hier erörterten Fragestellungen nur ein untergeordnetes Problem.

Schneiden. Die entnommenen Sedimentkerne werden zunächst in Schichten geschnitten, bevor die Analysen im Labor durchgeführt werden. Zum Schneiden gibt es verschiedene Methoden. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Methode wird der Sedimentkern zunächst auf einem Stempel platziert und das Sediment dann mit dem Stempel bis zu einer maximalen Auflösung von 0,5 cm in der Röhre nach oben geschoben. Oben auf die Röhre wird ein Plexiglasblock mit einer runden Öffnung, die dem Säulendurchmesser entspricht, aufgesetzt (Abb. 3). Die in den Plexiglasblock hineingeschobene Schicht wird dann mit einer Metallplatte abgeschnitten und von dort in ein Probenahmegefäß überführt. Unter Umständen werden alle Arbeitsschritte in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um eine Oxidation der Proben durch Luftsauerstoff zu vermeiden (CASPER 1999).

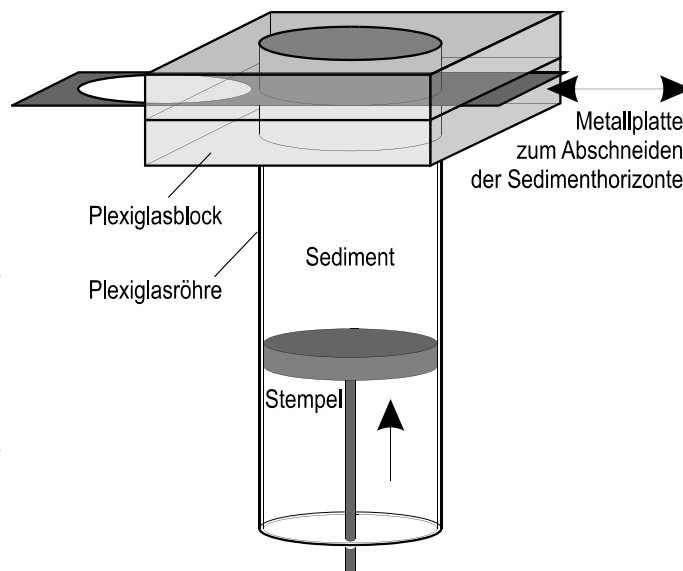


Abb. 3. Sedimentschneider für Mondsee-Corer (Fa. Uwitec).

3.1.2 Frühdiagenese

Frühdiagenese. BERNER (1980) definiert Frühdiagenese als die Summe aller physikalischen, chemischen und biologischen Prozesse, die zu Veränderungen eines Sedimentes führen, nachdem es in einem Gewässer abgelagert wurde. Die Vorsilbe „Früh-“ bringt zum Ausdruck, dass es sich um die oberen Sedimentschichten handelt. Für den Stoffaustausch mit dem Wasserkörper sind die frühdiagenetischen Prozesse in den obersten Zentimetern von Bedeutung. Wichtige physikalische frühdiagenetische Prozesse in der obersten Zone sind Entwässerung durch Kompaktion, Mischung durch Bioturbation und Resuspension sowie diffusiver Stoffaustausch. Chemische Prozesse der Frühdiagenese umfassen Sorption, Desorption, Fällung, Mitfällung, Auflösung und Ligandenaustausch. Biologische frühdiagenetische Prozesse sind neben Mineralisations- auch Synthese- und Transformationsprozesse, die in der benthischen Nahrungskette stattfinden (LIJKLEMA 1993).

Theoretische Sedimenttiefenprofile. Die Sedimenttiefe kann bei ungestörter Sedimentschichtung als Zeitskala interpretiert werden. Frühdiagenetische Prozesse bilden sich daher als stoffliche Veränderungen mit der Sedimenttiefe (Alterung) ab (BLFW 2001). Vereinfachend wird meist von einer horizontalen Homogenität der Schichten ausgegangen (BERNER 1980). Der Gehalt eines chemischen Elementes wie beispielsweise des Phosphors in einer bestimmten Sedimenttiefe ist Resultat von der Menge, die zum Zeitpunkt der Entstehung der Schicht sedimentiert ist (Ablagerungsbedingungen), und von den frühdiagenetischen Prozessen, die seither auf die Schicht eingewirkt und so ihren Gehalt verändert haben. Die Interpretation von Sedimenttiefenprofilen ist schwierig, weil Belastungsänderungen und frühdiagenetische Prozesse nicht zu unterscheiden sind (HUPFER et al. 1998). Im Folgenden sollen Tiefenprofile anhand von zwei Sonderfällen (Abb. 4), die die Problematik erheblich vereinfachen, erläutert werden.

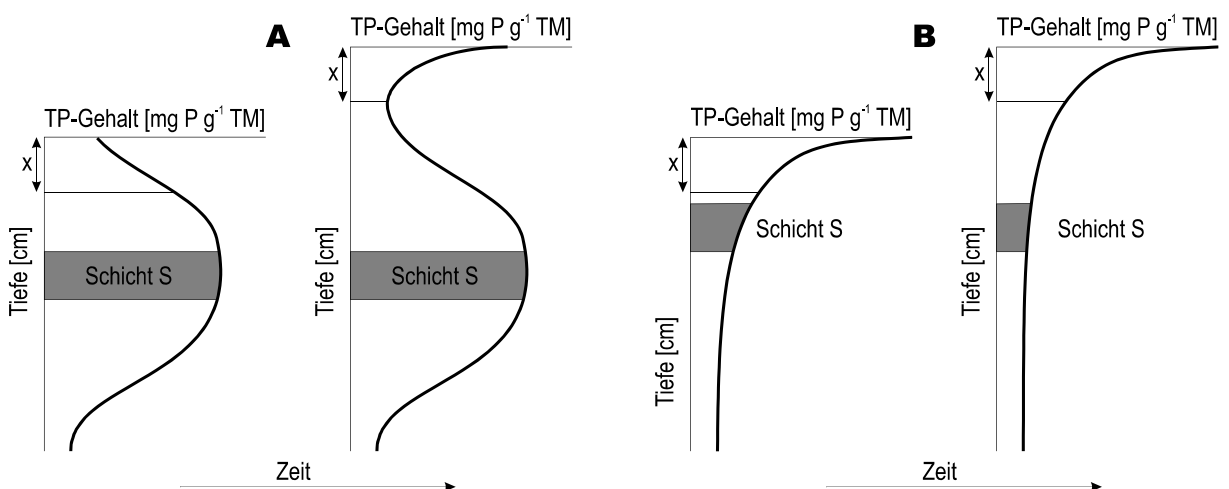


Abb. 4. Theoretisches TP-Profil.

A. Keine Frühdiagenese. Beim Sedimentwachstum verändert sich der TP-Gehalt für eine definierte Sedimenttiefe x , aber nicht für eine spezifische Schicht S.

B. Stationäre Bedingungen. Beim Sedimentwachstum bleibt der TP-Gehalt für eine definierte Sedimenttiefe x konstant, aber verändert sich für eine spezifische Schicht S (verändert nach BERNER 1980).

(A) Keine Frühdiagenese, d. h. die TP-Gehalte im Sediment beschreiben die Bedingungen zum Zeitpunkt der Sedimentation (Abb. 4 A). Ein Maximum wie im Fall A kann beispielsweise entstehen, wenn ein Ereignis wie ein Hochwasser erhebliche Mengen beständige mineralische P-Verbindungen in den See transportiert.

(B) Stationäre Bedingungen im Gewässer inklusive konstanter Sedimentationsrate während der gesamten Ablagerungszeit der betrachteten Sedimentschichten, d. h. die Veränderungen der TP-Gehalte im Tiefenprofil sind eine Folge der frühdiagenetische Prozesse (Abb. 4 B). Sedimenttiefenprofile des TP-Gehaltes haben im Allgemeinen an der Sedimentoberfläche die höchsten Werte und nehmen mit der Tiefe ab (BOSTRÖM et al. 1982, HUPFER 1995). Zu den Diageneseprozessen, die die Abnahme der TP-Gehalte mit zunehmender Sedimenttiefe verursachen, zählen die kinetisch kontrollierte Mineralisation partikulärer organischer P-Verbindungen und die thermodynamisch gesteuerte Desorption und Auflösung partikulärer anorganischer P-Verbindungen. Der flacher werdende Verlauf des TP-Profiles hat vor allem zwei Ursachen: 1. Mineralisationsprozesse laufen an der Sediment-Wasser-Grenze am intensivsten ab, weil dort mehr leicht abbaubare organische Substanz vorhanden ist als in größeren Sedimenttiefen (HENRICHs & REEBURGH 1987, INGALL & VAN CAPPELLEN 1990). 2. Die Alterung des Sediments führt zu einer Oberflächenverringerung, die eine mit der Tiefe sinkende Sorptionskapazität verursacht. Die Alterungsprozesse verlaufen zunächst schnell und verlangsamen sich dann (ATKINSON et al. 1968, DOUSMA & DE BRUYN 1976, LIJKLEMA 1980).

HUPFER (1995) wies darauf hin, dass die Eutrophierung nicht zwangsläufig die TP-Gehalte im Sediment erhöhen muss. Statt dessen kann sie auch dazu führen, dass weniger Phosphor als zuvor im Sediment festgehalten wird. Oder sie führt zu einem Anstieg der Sedimentationsrate beispielsweise aufgrund einer Calcitfällung (KOSCHEL et al. 1987). Die absolute P-Sedimentationsrate steigt an, der relative Anteil von Phosphor im sedimentierenden Material kann abnehmen. Im TP-Profil spiegelt sich also ein vergrößertes P-Freisetzungspotential nicht zwangsläufig durch höhere TP-Gehalte wieder. TP-Profile dürfen nur unter stationären Bedingungen für die Ermittlung von P-Freisetzungspotentialen herangezogen werden.

Schnelle und langsame Frühdiagenese. Abbildung 5 zeigt schematisch, dass sich unter stationären Bedingungen, auch bei gleicher Rücklösung, die im Sediment gespeicherten P-Pools (Fläche aller grauen Kästchen) erheblich unterscheiden können. Die Diagenese verläuft im Fall B erheblich schneller als im Fall A. Dementsprechend wird B wesentlich schneller auf eine Lastsenkung reagieren als A. Im Fall A ist die Effizienz von Sedimentausbaggerungen und Sedimentabdeckungen wesentlich erfolgsversprechender als im Fall B, wo der im Sediment gespeicherte temporäre P-Pool nur sehr klein ist. Die Abb. 5 verdeutlicht auch, warum der TP-Gehalt einer einzelnen Schicht wie beispielsweise 0 bis 5 cm kein geeignetes Kriterium für die Vorhersage der P-Freisetzungsrates ist.

3.1.3 Auswertung

Analyse. Die Sedimentproben aus den einzelnen Schichten werden bis zur Analyse gekühlt. Für die verschiedenen Untersuchungen und Analysen werden Teilproben abgenommen. Zur TP-Bestimmung werden die Proben zunächst bei 60 °C getrocknet und anschließend durch Mörsern homogenisiert. 5 bis 10 mg Probe werden eingewogen und mit H_2SO_4 (2 mL 5 mol L⁻¹) und H_2O_2 (2 mL 30 %ig) versetzt. Die Proben werden 12 Stunden bei 150 °C aufgeschlossen und anschließend als SRP analysiert (ZWIRNMANN et al. 1999).

Berechnung. Die Berechnung des P-Freisetzungspotentials aus dem

TP-Tiefenprofil beruht auf der Annahme, dass in dem durch das TP-Tiefenprofil repräsentierten Zeitraum stationäre Bedingungen im Gewässer vorlagen, die zu konstanter Sedimentation führten (Abb. 4 B). Der Berechnung liegt die Modellvorstellung zugrunde, dass im Verlauf der Frühdiagenese innerhalb einiger Jahre (Zentimeter) der mobilisierbare Phosphor freigesetzt wird und sich ein konstanter TP-Gehalt in der Sedimentschicht einstellt (Abb. 4 B). Der niedrigste TP-Gehalt des Profils TP_{Min} kann daher mit dem (minimal) permanent gebundenen Phosphor gleichgesetzt werden. Kommt es in tieferen Schichten wieder zu einem Anstieg der TP-Gehalte, so deutet dies darauf hin, dass seit der Ablagerung des Sedimentes eine Veränderung des Gewässerzustandes stattgefunden hat.

Sogar bei stationärem Zustand eines Gewässers variiert die Sedimentation im Jahresgang, was sich auch in den TP-Gehalten des Sedimentes widerspiegeln kann. Ein Beispiel hierfür ist die Warvenbildung zu der es in kalkreichen Gewässern aufgrund der authochtonen Calcitfällung kommen kann (KOSCHEL et al. 1983, SCHARF 1998). Beim Schneiden des Sedimentes für die Ermittlung von P-Freisetzungspotentialen wäre es am sinnvollsten, das Sediment in Jahresscheiben zu schneiden, um komplette Jahreszyklen und damit Jahresmittelwerte zu erhalten. Da Jahresscheiben nur selten optisch klar erkennbar und auch dann kaum exakt zu trennen sind, schneidet man willkürlich unkomplette Zyklen. Vor allem beim Schneiden mit hoher Auflösung kann dies Schwankungen der TP-Gehalte zur Folge haben. Die niedrigsten Werte dürfen dann nicht als TP_{Min} interpretiert werden.

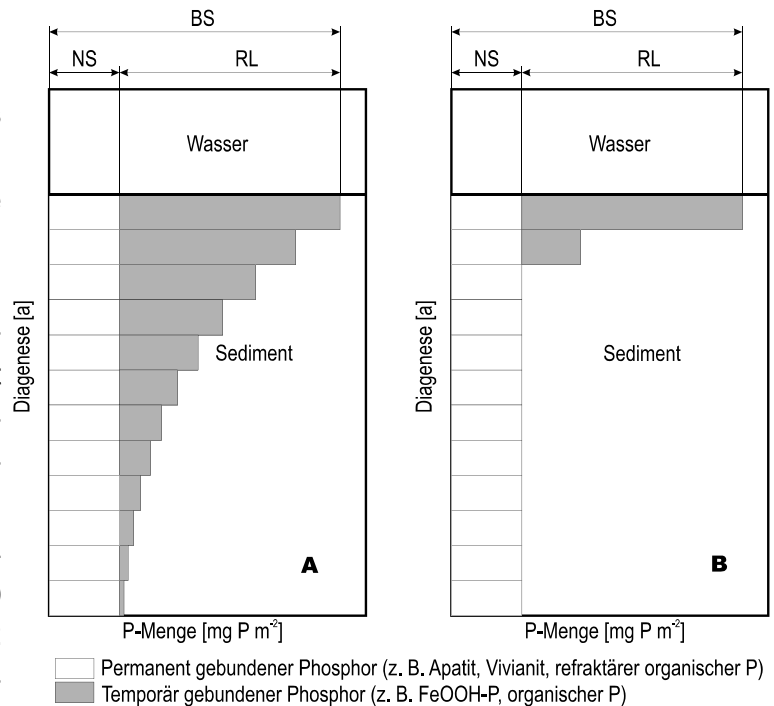


Abb. 5. Seesedimente mit unterschiedlichem Vorrat an temporären P-Formen bei gleicher P-Rücklösungsrate. RL - Rücklösung, BS - Brutosedimentation, NS - Nettosedimentation. Die Summe der grauen Flächen stellt das Rücklösungspotential dar (verändert nach HUPFER & ZIPPEL 1998).

In dem vereinfachten Schema der Abb. 5 ist die P-Diagenese auf der vertikalen Achse in Jahren aufgetragen. Tatsächlich liegen die gemessenen TP-Tiefenprofile in Zentimetern Sedimenttiefe vor, wobei aufgrund der Kompaktion die Schichtmächtigkeit von Jahresscheiben auch unter stationären Bedingungen unterschiedlich ist. Dies muss bei der Berechnung des P-Freisetzungspotentials aus dem TP-Tiefenprofil berücksichtigt werden (Gleichung 1). Alternativ kann in Abb. 5 auf der vertikalen Achse auch die kumulierte Trockenmasse pro Fläche (engl. „cumulative dry matter per area“) aufgetragen werden.

$$P_{\text{Pool}} = \sum_{i=1}^n (TP_i \cdot x_i \cdot (1 - n_i) \cdot \rho_{\text{trSed},i}) \quad (1)$$

mit P_{Pool} P-Pool = P-Freisetzungspotential [mg P cm⁻²]
 TP_i TP-Gehalt der Schicht i [mg P g⁻¹ TM]
 TP_{Min} Permanent gebundener P = kleinster TP-Gehalt des Profils [mg P g⁻¹ TM]
 x_i Dicke der Schicht i [cm]
 n_i Porosität der Schicht i [dimensionslos]
 $\rho_{\text{trSed},i}$ Dichte des trockenen Sedimentes der Schicht i [g cm⁻³]

Die Porosität n kann nach Gleichung 2 ermittelt werden:

$$n = \frac{V_{\text{Was}}}{V_{\text{Was}} + \%V_{\text{trSed}}} = \frac{\frac{w}{\rho_{\text{Was}}}}{\frac{w}{\rho_{\text{Was}}} + \frac{1}{\rho_{\text{trSed}}}} \quad (2)$$

mit V_{trSed} Volumen des trockenen Sedimentes in einem definierten Volumen Feuchtsediment [L]
 V_{Was} Volumen von Wasser in dem gleichen Volumen Feuchtsediment [L]
 w Wassergehalt [Gew.-% / 100]
 ρ_{Was} Dichte von Wasser bei der entsprechenden Temperatur [g cm⁻³]
 ρ_{trSed} Dichte des trockenen Sedimentes [g cm⁻³]

Die Dichte des Wassers ρ_{Was} bei der entsprechenden Temperatur kann Tabellenwerken wie beispielsweise KÜSTER & THIEL (1982) entnommen werden. Die Dichte des trockenen Sedimentes ρ_{trSed} kann mit Gleichung 3 berechnet werden:

$$\rho_{\text{trSed}} = \frac{1}{\frac{g}{\rho_{\text{org.}}} + \frac{1-g}{\rho_{\text{mineral.}}}} \quad (3)$$

mit g Glühverlust [Gew.-% / 100]
 $\rho_{\text{org.}}$ Dichte des organischen Materials (1,4 g cm⁻³)
 $\rho_{\text{mineral.}}$ Dichte der mineralischen Bestandteile (2,65 g cm⁻³)

Die analog aufgebaute Gleichung 4 kann verwendet werden, um die Dichte des feuchten Sedimentes ρ_{feuSed} zu berechnen:

$$\rho_{\text{feuSed}} = \frac{1}{\frac{w}{\rho_{\text{Was}}} + \frac{1-w}{\rho_{\text{trSed}}}} \quad (4)$$

mit ρ_{feuSed} Dichte des feuchten Sedimentes [g cm^{-3}]

Setzt man Gleichung 4 in Gleichung 2 ein, so vereinfacht diese sich zu Gleichung 5:

$$n = \frac{\rho_{\text{feuSed}}}{\rho_{\text{was}}} \cdot w \quad (5)$$

Die Festlegung des genauen Wertes von TP_{Min} anhand des Tiefenprofils hat einen sehr starken Einfluss auf das berechnete Freisetzungspotential P_{Pool} , denn TP-Gehalte einer tieferen Sedimentschicht leisten einen größeren Beitrag zum P-Pool als gleiche TP-Gehalte in den oberen Schichten, da der Wassergehalt mit der Tiefe abnimmt und daher der dortige Feststoffgehalt größer ist. Das berechnete P-Freisetzungspotential ist daher recht fehleranfällig.

Beispiele. HUPFER & STEINBERG (1997) benutzten die Methode, um das P-Mobilisierungspotential des Profundalsedimentes des eutrophen, monomiktischen Arendsees (Sachsen-Anhalt, Anhang 2) zu berechnen und kamen dabei auf einen Phosphorpool von 1,5 t bzw. 0,4 g P m^{-2} bezogen auf die hypolimnische Seefläche. Das TP-Profil des polyeutrophen, meromiktischen Burgsees im thüringischen Bad Salzungen (Abb. 6) entspricht annähernd dem in Abb. 4 B dargestellten theoretischen TP-Profil. Die Schwankungen innerhalb des Profils sind eher auf die jeweiligen Ablagerungsbedingungen als auf Probenahmefehler oder Messungenauigkeiten zurückzuführen. Auch das TP-Profil des eutrophen, polymiktischen Rudower Sees im nord-westlichen Brandenburg (Abb. 6) entspricht weitgehend dem theoretischen TP-Profil. Auffällig ist, dass in den oberen 8 cm der TP-Gehalt annähernd konstant bleibt und dann sprunghaft abfällt. Dies kann auf starke Mischungsvorgänge in den oberen Sedimentschichten durch Bioturbation oder Resuspension zurückgeführt werden.

Probleme. Gemessene TP-Profile sind häufig deutlich komplizierter als die gerade beschriebenen Beispiele und das in Abb. 4 B dargestellte theoretische Profil. An den übrigen in Abb. 6 dargestellten TP-Profilen sollen Probleme erläutert werden, die bei der Berechnung von P-Freisetzungspotentialen aus TP-Profilen auftreten können.

Der mesotrophe Barleber See bei Magdeburg entstand 1927 bis 1935 als Kies- und Sandgrube bei dem Bau des Mittellandkanals und der Autobahn A 2 (RÖNICKE et al. 1995). Die Berechnung des P-Freisetzungspotentials aus dem TP-Profil ist aus drei Gründen sehr problematisch (Abb. 6):

1. Wegen der geringen Sedimentmächtigkeit des jungen Gewässers ist unklar, ob der an der Sedimentunterkante in 15 cm Tiefe gemessene TP-Gehalt tatsächlich den sich langfristig einstellenden Endgehalt darstellt.
2. Die Sedimentmächtigkeiten schwanken auf kleinstem Raum erheblich, da der Seeuntergrund durch den Kiesabbau eine Rippenstruktur hat. Dies erschwert eine zuverlässige Schätzung des

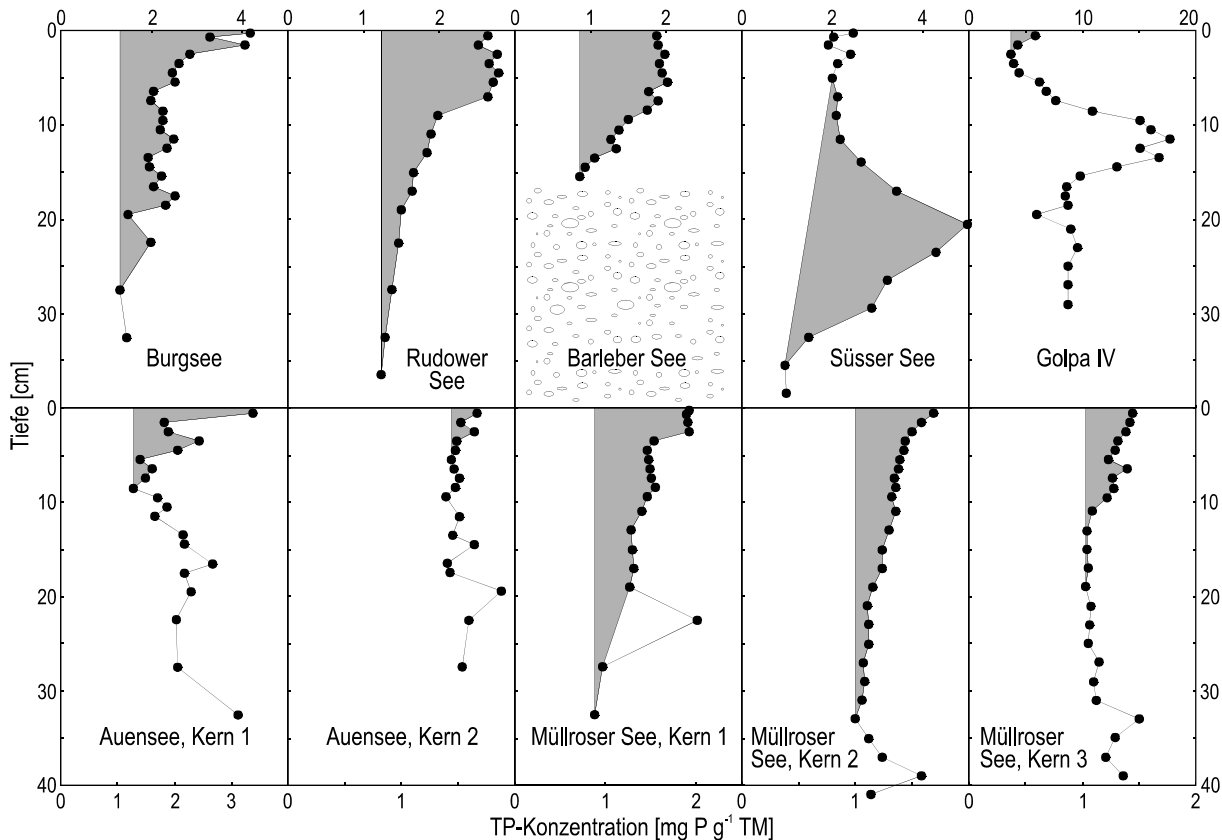


Abb. 6. TP-Profil verschiedener Gewässer. Die zugehörigen Probenahmedaten sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Zu beachten ist, dass die Skala der TP-Konzentration in den verschiedenen Diagrammen variiert.

P-Pools, denn in die Berechnung gehen neben den TP-Gehalten auch die Schichtmächtigkeiten ein (Gleichung 1).

3. Das 1986 zur P-Fällung zugegebene Aluminiumsulfat wurde durch Bioturbation und Resuspension im Sediment mehr oder weniger gleichmäßig eingemischt und verteilt (HUPFER & SCHARF 2002). Falls der Aluminiumsulfat-Gehalt nicht in allen Sedimenttiefen gleich groß ist, schwankt auch der Gehalt des permanent gebundenen P, denn Aluminiumsulfat bindet Phosphor irreversibel und führt zu einer Erhöhung der P-Bindekapazität des Sedimentes. Eine zuverlässige Bestimmung von TP_{Min} ist dann nicht möglich.

Im TP-Profil des polymiktischen, hypertrophen Süßen Sees bei Halle/Saale (Abb. 6) gibt es in etwa 10 bis 30 cm Sedimenttiefe einen deutliches Maximum der TP-Gehalte. Dies ist auf P-Fällungen mit Aluminiumsulfat zurückzuführen, die von 1977 bis 1992 jährlich bis zweijährlich durchgeführt wurden. Aus dem TP-Profil kann kein TP-Gehalt, der sich langfristig einstellt, abgelesen werden. Deshalb lässt sich auch kein langfristig freisetzbare P-Pool berechnen. Wie im Anhang 4 ausführlich dargestellt, wurde die in Abb. 6 dargestellte Peakfläche genutzt, um die durch die Restaurierungsmaßnahme zusätzlich gebundene Phosphormenge zu berechnen und so die langfristige Wirksamkeit der Maßnahme zu beurteilen.

Der polytrophe Bergbausee Golpa IV wurde 1955 geflutet. Um 1990 fand eine drastische Lastsenkung statt. HUPFER et al. (1998) zeigten anhand einer Cäsiumdatierung, dass das TP-Maximum sich innerhalb eines Sedimenthorizontes aus der Zeit der höchsten externen P-Belastung befindet. Die dort gemessenen TP-Gehalte bis $20 \text{ mg P g}^{-1} \text{ TM}$ (Abb. 6) übersteigen die Sediment-TP-Gehalte der meisten Gewässer deutlich. Für die Berechnung des P-Freisetzungspotentials kann nur das TP-Minimum nach der Lastsenkung von 1990 zugrunde gelegt werden. Allerdings ist in dieser Tiefe eine weitere Abgabe von Phosphor in den nächsten Jahren nicht auszuschließen, da dieses Sediment zum Zeitpunkt der Probenahme noch nicht einmal 10 Jahre alt war. Ein weiteres Problem bei der Schätzung des Freisetzungspotentials anhand des TP-Profils besteht darin, dass eine gewässerrelevante P-Rücklösung aus der Tiefe des TP-Maximums nicht ausgeschlossen werden kann.

Die TP-Profile aus dem eutrophen, dimiktischen Auensees in Leipzig (Abb. 6) erreichen in geringer Tiefe die niedrigsten TP-Gehalte. Allerdings ist es nicht nachvollziehbar, wieso im Sediment aus der maximalen Wassertiefe (Kern 1) unterhalb von 9 cm der TP-Gehalt wieder deutlich ansteigt. Es stellt sich die Frage, ob sich in den unterhalb von 9 cm liegenden Sedimenten langfristig der gleiche TP-Gehalt wie in der Schicht in 8 - 9 cm Tiefe einstellt und dabei Phosphor freigesetzt wird. Dann müsste diese P-Menge zum P-Freisetzungspotential dazugechnet werden. Andererseits könnten andere Sedimentationsbedingungen oder andere geochemische Bedingungen dazu geführt haben, dass die TP-Gehalte der tieferen Schichten auch langfristig auf hohem Niveau bleiben. Im anderen Kern, der an einer flacheren Stelle entnommen wurde, wird der niedrigste TP-Gehalt bereits in 5 - 6 cm Sedimenttiefe erreicht. Bei genauer Betrachtung des TP-Profils ist zu erkennen, dass der TP-Gehalt nach einem vorübergehenden Anstieg in 9 - 10 cm Tiefe einen noch niedrigeren Wert erreicht. Trotzdem wurde der TP-Gehalt aus 5 - 6 cm Tiefe bei der Berechnung des P-Freisetzungspotentials zugrunde gelegt, da erwartet werden kann, dass der langfristige TP-Gehalt im epilimnischen Sediment bereits schneller als im hypolimnischen Sediment erreicht wird, weil hier die Mineralisationsbedingungen günstiger und die Sedimentationsrate niedriger sind. Im Anhang 3 werden die beiden TP-Profile des Auensees ausführlich ausgewertet und mit den anderen Untersuchungsergebnissen des Auensees in Beziehung gesetzt. Zu beachten ist dabei, dass im Anhang 3 Mittelwerte aus zwei verschiedenen TP-Profilen verwendet wurden, in Tabelle 1 und Abb. 6 jedoch mit einem konkreten TP-Profil gearbeitet wurde.

Die TP-Profile der Sedimente aus dem polytrophen, polymiktischen Großen Müllroser See im östlichen Brandenburg unterscheiden sich nur geringfügig in den absoluten TP-Gehalten der Schichten. Trotzdem sind Form und Verlauf der TP-Profile so verschieden, dass sich die berechneten Freisetzungspotentiale erheblich unterscheiden (Tabelle 1). Es ist schwierig, bei den vorliegenden TP-Profilen den niedrigsten erreichbaren TP-Gehalt festzulegen. Am einfachsten ist dies bei dem dritten Kern, da dort in etwa 13 cm Sedimenttiefe ein annähernd konstanter TP-Gehalt erreicht wird. Im zweiten Kern könnte der niedrigste TP-Gehalt auch in einer weiter oben liegenden Sedimentschicht erreicht werden. Das TP-Profil zeigt mehrere Plateaus. Im ersten Kern gibt es noch ein weiteres Problem: In 20 bis 25 cm Sedimenttiefe gibt

Tabelle 1. Freisetzungspotentiale verschiedener Sedimentkerne berechnet auf der Grundlage von TP-Profilen.

		Entnahme- datum	Stelle	Wasser- tiefe [m]	Berechnetes P-Freisetzungspotential [g P m ⁻²]
Burgsee		18.05.99	hypolimnisches Sediment	13	21
Rudower See		06.04.99	nordöstliches Seeende	5	17
Barleber See		06.04.99	tiefster Bereich	9	28
Süsser See		29.01.02	tiefster Bereich	8	72*
Golpa IV		07.09.99	tiefster Bereich	6	1,2
Auensee	Kern 1	24.08.99	tiefster Bereich	7	2,7
	Kern 2	24.08.99	Seemitte	4	0,43
Müllroser See	Kern 1	09.03.99	tiefster Bereich	7	9,5
	Kern 2	22.10.00	tiefster Bereich	6	5,6
	Kern 3	22.10.00	Seemitte	6	2

*Zusätzlich zum Background gebundener Phosphor in der Schicht aus der Zeit der Aluminiumfällung.

es einen Peak der TP-Gehalte. Ein ähnlicher Peak zeigt sich auch bei den beiden anderen Profilen, jedoch dort in größerer Sedimenttiefe. Bei der Berechnung wurde ein TP-Gehalt unterhalb des Peaks als niedrigster erreichbarer TP-Gehalt verwendet. Es wurde angenommen, dass der Peak einem besonderen Sedimentationsereignis entspricht und aufgrund einer anderen chemischen Zusammensetzung auch langfristig mehr Phosphor in dieser Schicht gebunden werden kann als darüber und darunter. Deshalb wurde die Peakfläche in der Berechnung nicht berücksichtigt. Eine weitere Schwierigkeit wird an den TP-Profilen des Müllroser Sees deutlich. Eine zuverlässige Berechnung der P-Freisetzungspotentiale erfordert ein Wissen über die räumliche Heterogenität der TP-Gehalte im Sediment und eine ausreichende Anzahl von Parallelen. Im Anhang 2 wird gezeigt, dass die P-Porenwasserkonzentrationen im Müllroser See sehr heterogen sind. Möglicherweise gilt dies auch für die TP-Gehalte der Sedimente. Inwieweit dies auf biologische Ursachen zurückzuführen ist und welche Rolle die Restaurierungsmaßnahme Entschlammung spielt, kann aus den vorliegenden Daten nicht abgeleitet werden.

Abbildung 6 zeigt drei grundsätzliche Probleme der verwendeten Methode:

1. Der für die Berechnung notwendige Stationärzustand ist bei einigen Seen ganz offensichtlich nicht gegeben.
2. Es besteht eine klein- und großräumige Heterogenität der TP-Gehalte des Sedimentes und darüber hinaus eine großräumige Heterogenität der Sedimentmächtigkeiten. Auf die kleinräumige Heterogenität der Sedimente könnte durch eine ausreichende Anzahl von TP-Profilen

reagiert werden, allerdings erhöht sich dadurch der Untersuchungsaufwand erheblich. Die großräumige Heterogenität, die beispielsweise durch Entfernung vom Zufluss und Sediment-Focussing entsteht (LIKENS & DAVIS 1975, HILTON 1985), erfordert Kenntnisse über die Zonen verschiedener Sedimentationsbedingungen im Gewässer, um den Probenahmeplan daran anpassen zu können.

3. Unter Stationärbedingungen (siehe 1.) entspricht der kleinste erreichte TP-Gehalt des Profils (TP_{Min}) dem kleinsten erreichbaren TP-Gehalt des Sedimentes. In der Praxis ist die Festsetzung von TP_{Min} und der Sedimenttiefe, in der TP_{Min} erreicht wird, jedoch häufig sehr schwierig. Die in Abb. 6 dargestellten Profile sind teilweise relativ kurz. Die Sedimentkerne sollten ausreichend lang sein, um die Entwicklung des TP-Gehaltes unterhalb von TP_{Min} bei der Festlegung von TP_{Min} berücksichtigen zu können. TP_{Min} sollte in der Regel nicht tiefer als in 30 cm Sedimenttiefe gesucht werden, da der SRP-Transport in den Wasserkörper per Diffusion und Bioturbation mit zunehmender Entfernung zwischen Sedimenthorizont und Überstandswasser geringer wird. Darüberhinaus sind bei der Festlegung von TP_{Min} Kenntnisse der Sedimentationsrate nützlich, denn die Frühdiagenese ist in den meisten Fällen nach etwa 50 Jahren weitgehend abgeschlossen.

3.2 Phosphor-Bindungsformen

Wie in Kap. 3.1.1 beschrieben wird der temporär gebundene Teil des Sediment-P-Pools im Verlauf der Frühdiagenese abgegeben, wohingegen der permanent gebundene Teil dauerhaft im Sediment festgelegt wird (Abb. 5). Ursache ist die unterschiedliche Stabilität der verschiedenen P-Bindungsformen. Deshalb kann versucht werden, aus den P-Bindungsformen in einem Sediment das P-Freisetzungspotential abzuschätzen. Zur Bestimmung der P-Bindungsformen gibt es zahlreiche analytische Methoden, die im Folgenden vorgestellt werden.

3.2.1 Bestimmungsmethoden

Rasterelektronenmikroskopie. Die Elektronenmikroskopie liefert nicht nur ein Bild von Partikeln im Mikrometerbereich, sondern sie ist auch zur punktuellen Elementaranalyse geeignet. Folgendes Prinzip wird dabei genutzt: Wenn schnelle Elektronen auf Materie treffen, werden Elektronen der inneren Schalen herausgeschossen. Elektronen der äußeren Schalen rücken auf die freigewordenen Energieniveaus nach und geben dabei ihre überschüssige Energie in Form von Röntgenquanten ab. Da die Energie der kernnahen Schalen weitgehend unbeeinflusst von der chemischen Umgebung eines Elements ist, emittieren die Atome unabhängig von ihrer chemischen Bindung ein für das Element charakteristisches Röntgenspektrum. So können die Elemente zuverlässig identifiziert werden. Zur Elementaranalyse wird ein fokussierter Elektronenstrahl verwendet, mit dem die Elektronen auf exakt einen Punkt der Probe gebündelt werden. Damit ist eine Elementaranalyse für einzelne Strukturen oder eine Elementkartierung für einen Bildausschnitt möglich, wobei nacheinander die Elementverteilung

für jeden einzelnen Punkt der in Pixel aufgeteilten Probe gemessen wird. Damit werden zwar die P-Bindungsformen nicht eindeutig beschrieben, aber die Zusammensetzung der Probe erlaubt Schlussfolgerungen auf mögliche P-Bindungen.

³¹P-NMR-Spektroskopie. Die Kernmagnetresonanzspektroskopie (engl. „nuclear magnetic resonance = NMR“) kann sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Bestimmung von P-Formen in Böden (NEWMAN & TATE 1980), Belebtschlamm aus der Abwasserreinigung (FLORENTZ et al. 1984), marinen Sedimenten (INGALL et al. 1990) und limnischen Sedimenten (HUPFER et al. 1995b, RÜBE 1999) eingesetzt werden. Die physikalische Grundlage der ³¹P-NMR-Spektroskopie ist der Kernmagnetismus. Atome mit ungerader Massen- und Ordnungszahl wie Phosphor haben einen Kernspin und verhalten sich im Magnetfeld wie Dipole. Ihre Atomkerne richten sich beim Anlegen eines starken Magnetfeldes parallel oder antiparallel zum angelegten Feld aus. Die Wechselwirkung der magnetischen Kernmomente einer Substanz mit dem äußeren Magnetfeld führt nach den Gesetzen der Quantenmechanik zu einem Kern-Energieniveauschema, da die Kerne bezüglich ihrer magnetischen Energie nur in diskreten Energiezuständen existieren können. Durch einen Hochfrequenzsender werden in diesem Energieniveauschema Übergänge einzelner Kerne angeregt. Die dabei auftretende Absorption von Energie wird als Peak im Kernresonanzspektrum registriert. Die Resonanzfrequenz wird von der unmittelbaren chemische Umgebung einer Substanz, also ihren Bindungen, beeinflusst (chemische Verschiebung). Deshalb kann die Methode zur Strukturaufklärung genutzt werden (GÜNTHER 1992).

Anorganische Verbindungen wie ortho-Phosphat, Polyphosphate und Pyrophosphate sowie organische Verbindungen wie Phosphorsäureester, Phosphorlipide, Zuckerphosphate und Phosphornukleotide können durch ihre chemische Verschiebung gemessen werden (NEWMAN & TATE 1980, HUPFER et al. 1995b, BALLHAUSE 1998). Die Phosphorverbindungen werden zunächst mit einem Extraktionsmittel, beispielsweise NaOH, aus der Probe extrahiert. Paramagnetische Stoffe wie Eisen stören die Messung und müssen daher abgetrennt werden, beispielsweise durch Komplexierung mit EDTA (FEUILLADE et al. 1995). Da für die Bestimmung P-Konzentrationen von mehr als 100 mg L⁻¹ erforderlich sind (CADE-MENUN & PRESTON 1996), müssen die meisten Extrakte am Rotationsverdampfer (HUPFER et al. 1995b) oder durch Gefriertrocknung konzentriert werden. Für eine quantitative Bestimmung wird der TP-Gehalt der Extrakte herangezogen und entsprechend der Peakflächen auf die einzelnen Verbindungen aufgeteilt (HUPFER et al. 1995b). Die Methode lässt sich prinzipbedingt nur auf Verbindungen, die in NaOH oder einem anderen Extraktionsmittel löslich sind, anwenden. Eine unvollständige oder zu selektive P-Extraktion führt zu einem fehlerhaften Ergebnis. Außerdem kann es während der Extraktion oder der nachfolgenden Aufkonzentrierung zu einer chemischen Veränderung der P-Verbindungen durch Neubildung oder Zerfall von Substanzen kommen (HUPFER et al. 1995b). Inzwischen ist darüber hinaus auch die Festphasen-NMR eine erprobte Methode zur Strukturaufklärung (LOOKMAN et al. 1997). Vorteil daran ist, dass die Proben direkt analysiert werden können und damit die mit der Extraktion verbundenen Probleme entfallen.

Röntgendiffraktometrie. Beim Durchgang von Röntgenstrahlen durch ein Kristallgitter treten charakteristische Beugungen bzw. Reflexionen auf. Dieses Phänomen wird bei der Röntgendiffraktometrie genutzt. Die Probe wird in verschiedenen Winkeln mit Röntgenstrahlung beschossen und dabei werden Röntgendiagramme aufgenommen, die Haupt- und Nebenimpulse in einem charakteristischen Verhältnis enthalten. Unter Verwendung von Datenbanken können diese Röntgendiagramme bestimmten Mineralien oder anderen Stoffgruppen zugeordnet werden. Diese aus der Mineralogie stammende Methode kann zur Messung bestimmter P-Spezies in Sedimenten genutzt werden (HUPFER 1995). Die Röntgendiffraktometrie dient in erster Linie zur Identifikation der Substanzen und ist nur ein semiquantitatives Verfahren, denn die Impulshöhe hängt vom Mineralisationsgrad, dem Fremdionenanteil und der Präparation ab. Im Sediment sind mit der Röntgendiffraktometrie nur Mineralien nachweisbar, die im Prozentbereich vorliegen.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde untersucht, ob in einer Probe aus 12 cm Sedimenttiefe aus dem Bergbausee Golpa IV Vivianit nachgewiesen werden kann. Vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) ist eine Verbindung von Phosphor mit zweiwertigem Eisen, also unter reduzierenden Bedingungen langfristig stabil. Dagegen wird Phosphor, der an dreiwertige Eisenverbindungen gebunden ist, unter reduzierenden Bedingungen wieder mobilisiert. Thermodynamische Berechnungen mit dem Programm MINTQA2 (1991), einer Weiterentwicklung von MINEQL (WESTALL et al. 1976), zeigen, dass Vivianit sich unter den Bedingungen, die in Golpa IV herrschten, gebildet haben kann. In Kooperation mit dem Institut für Geografische Wissenschaften der FU Berlin wurden diffraktometrische Untersuchungen der Probe durchgeführt und so die Entstehung von Vivianit in Golpa IV belegt.

^{57}Fe -Mössbauer Spektroskopie. Ein weiteres zur Strukturaufklärung und zum Vivianit-Nachweis für Sedimente eingesetztes Verfahren ist die ^{57}Fe -Mössbauer Spektroskopie. Dabei wird die Sedimentprobe von einem Spektrum charakteristischer γ -Energien durchstrahlt. γ -Energien werden nur von ^{57}Fe -Kernen absorbiert. Welche Energien des Spektrums vom individuellen Kern absorbiert werden, hängt von seinen elektrischen und magnetischen Wechselwirkungen mit seiner Umgebung, also seinen Bindungen, ab. Die Absorption im Mössbauer-Spektrum lässt sich qualitativ und quantitativ auswerten. Fe-Verbindungen, also auch Fe-P-Verbindungen, können in Sedimenten bis zu einem Massenanteil von 1 % quantifiziert werden (KÖNIG 1989, WALLMANN et al. 1993).

Extraktionsverfahren. Einen ganz anderen Ansatz zur Ermittlung der P-Bindungsformen stellen chemische Auslaugungsverfahren, sogenannte Extraktionsverfahren, dar. Bei den Extraktionsverfahren werden verschieden wirksame Lösungsmittel eingesetzt, die Rückschlüsse auf die Bindungsintensitäten zulassen (HUPFER 1995). Grundsätzlich zu unterscheiden ist zwischen sequentiellen und parallelen Extraktionsverfahren (LEWANDOWSKI et al. 1997). Bei den parallelen Verfahren wird die Probe nach dem Homogenisieren geteilt und die unterschiedlichen Extraktionsmittel werden in mehreren parallelen Ansätzen eingesetzt. Beim sequentiellen Verfahren werden die verschiedenen Extraktionsschritte nacheinander an der

gleichen Probe durchgeführt. Zur Untersuchung limnischer Sedimente werden überwiegend sequentielle Verfahren benutzt.

Bei den Extraktionsverfahren geht es nicht darum, konkrete P-Verbindungen mit ihrer Stöchiometrie und Struktur zu identifizieren, sondern Phosphor, anhand der Bioverfügbarkeit in Gruppen zusammenzufassen und quantitativ zu bestimmen (HIELTJES & LIJKLEMA 1980, BOSTRÖM et al. 1982, PSENNER et al. 1988). Die verschiedenen Fraktionen sind durch die Wahl des Extraktionsmittels und die Extraktionsbedingungen definiert und werden deshalb als "operationelle Phasen" bezeichnet (PETTERSSON et al. 1988, PSENNER et al. 1988, HUPFER 1995). Die Verfügbarkeit und Mobilität des Phosphors nimmt von einem zum nächsten Extraktionsschritt ab. Auf der Grundlage der Extraktionen lassen sich die P-Freisetzungspotentiale für unterschiedliche Milieubedingungen abschätzen. Schon HIELTJES & LIJKLEMA (1980) versuchten, Fraktionierungen in einen Zusammenhang zu den in-situ Steuergrößen für die P-Freisetzung zu bringen.

Ursprünglich stammen die Extraktionsverfahren aus der Bodenkunde (DEAN 1938, CHANG & JACKSON 1957, SMITH 1965, BROMFIELD 1967). Sie wurden von WILLIAMS et al. (1971) und HARTIKAINEN (1979) auf die Untersuchung von Seesedimenten angepasst und in den folgenden Jahren von vielen Autoren und Autorinnen weiterentwickelt und modifiziert (HIELTJES & LIJKLEMA 1980, PSENNER et al. 1984, RUTTENBERG 1992). Die geschichtliche Entwicklung und Weiterentwicklung der verschiedenen Fraktionierungstechniken wurde beispielsweise von BOSTRÖM et al. (1982), PSENNER et al. (1988), STEINBERG (1989) und HUPFER (1995) beschrieben. Auch heutzutage werden in verschiedenen Forschergruppen unterschiedliche Extraktionsverfahren eingesetzt, deren Ergebnisse jedoch nur bedingt vergleichbar sind (PETTERSON et al. 1988, RUBAN et al. 1999).

3.2.2 Fraktionierung nach Psenner

In dieser Dissertation wird beispielhaft die Fraktionierungsmethode nach PSENNER et al. (1984) geändert nach HUPFER et al. (1995a) beschrieben und zur Berechnung von P-Freisetzungspotentialen eingesetzt. Die Methode ist trotz ihrer Schwächen und Unzulänglichkeiten ein geeignetes Hilfsmittel, um die verschiedenen P-Verbindungen in limnischen Sedimenten zu charakterisieren (HUPFER et al. 1995a) und hat im deutschsprachigen Raum eine große Verbreitung erlangt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Methode mit geringfügigen Modifikationen verwendet.

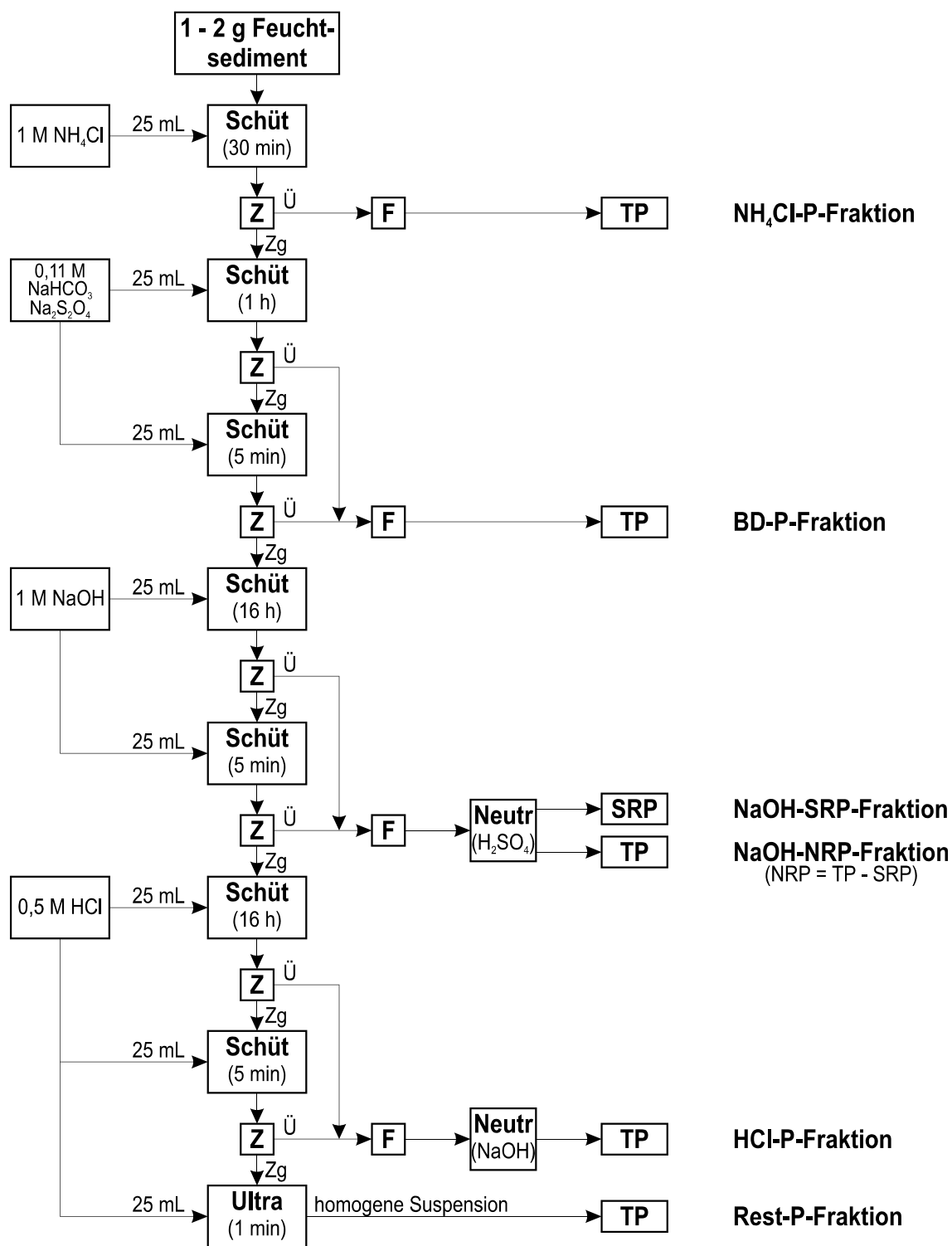
Vorgehen. Die verwendeten Extraktionsmittel sind in Tabelle 2 angegeben. Dort findet sich außerdem die ungefähre Spezifizierung der dazugehörigen P-Bindungsformen. Die Messung der Metallkonzentrationen in den Fraktionen (Calcium, Magnesium, Eisen, Mangan und Aluminium) kann zusätzliche Hinweise auf mögliche Bindungspartner des Phosphats geben, denn bei der Auflösung der P-Verbindungen in einem Extraktionsschritt gehen auch die

Tabelle 2. Sequenz des Extraktionsverfahrens nach PSENNER et al. (1984) modifiziert nach HUPFER et al. (1995a) und ungefähre Spezifizierung der einzelnen P-Fractionen.

Fraktion	Extraktionsmittel	P-Bindungsformen
NH ₄ Cl-P	53,4 g Ammoniumchlorid aufgefüllt auf 1 L (1 M NH ₄ Cl), 1 h begasen mit N ₂	im Porenwasser gelöste Phosphate und labil an Oberflächen adsorbierte Phosphate, sofort verfügbarer Phosphor
BD-P	20 g Natriumdithionit (Na ₂ S ₂ O ₄) und 9,2 g Natriumhydrogencarbonat (NaHCO ₃) aufgefüllt auf 1 L (0.11 M Bicarbonat-Dithionit-Lösung)	reduktiv lösliche Phosphate, d. h. überwiegend an Fe(III)- und Mn(IV)-Hydroxiden gebundene Phosphate
NaOH-SRP	40 g Natriumhydroxidplättchen aufgefüllt auf 1 L (1 M NaOH)	in Basen lösliche Phosphate, d. h. vorrangig an Oberflächen von Al-, Fe- und anderen Metalloxiden gebundene Phosphate, die gegen OH ⁻ -Ionen austauschbar sind
NaOH-NRP	- " -	Phosphor in Mikroorganismen und Detritus, huminstoffgebundene Phosphate und Polyphosphate
HCl-P	42 mL konzentrierte Salzsäure aufgefüllt auf 1 L (0,5 M HCl)	in Säuren lösliche Phosphate, d. h. vorwiegend carbonatisch gebundene Phosphate und Apatit-P
Rest-P	- " -	refraktärer organischer Phosphor

Bindungspartner des Phosphors in Lösung (JENSEN & THAMDRUP 1993, HUPFER 1995, Anhang 4).

Das Verfahrensschema der P-Fraktionierung ist in Abb. 7 dargestellt. Die Fraktionierung sollte möglichst bald nach der Probenahme durchgeführt werden, die Proben sind zwischenzeitlich zu kühlen. Es ist auf jeden Fall Frischsediment zu verwenden, da eine vorherige Trocknung oder Tiefkühlung des Probenmaterials die Bindungsformen irreversibel verändert (PSENNER et al. 1988, GOLTERMAN 1996). Abweichend zu der Methode von PSENNER et al. (1984) modifiziert nach HUPFER et al. (1995a) wurde auf eine Unterscheidung in molybdatreaktiven (SRP) und nicht reaktiven Phosphor (NRP) in allen Fraktionen außer der NaOH-Fraktion verzichtet. Diese Vereinfachung erscheint im Rahmen dieser Arbeit angemessen, da in den untersuchten Sedimenten eutropher Seen nur in der NaOH-Fraktion nennenswerte Unterschiede zwischen SRP und TP (TP = SRP + NRP) zu erwarten sind (HUPFER, pers. Mitt.). Am Ende der Fraktionierung wird die Ausbeute der Extraktion mit dem unabhängig bestimmten TP-Gehalt verglichen. Sie liegt in der Regel zwischen 80 und 90 %, andernfalls sollte eine gründliche Fehlersuche erfolgen.



Legende

F - Filtration mit Membranfilter 0,45 µm

Neutr - Neutralisation

Schüt - SchütteleIn im Überkopfschüttler

SRP - SRP-Bestimmung

TP - TP-Bestimmung

Ü - Überstand

Ultra - Ultraschall

Z - Zentrifugieren (5 min bei 10.000 g)

Zg - Zentrifugat

Abb. 7. Schematische Darstellung des Analysengangs der P-Fraktionierung von Sedimenten (verändert nach PSENNER et al. 1984). Die Extraktionsmittel sind in Tabelle 2 beschrieben.

Umlagerungen während der Fraktionierung. Nicht ausgeschlossen werden kann, dass während eines Extraktionsschrittes neue P-Bindungsformen entstehen und der entsprechende Phosphor erst in einem der nachfolgenden Schritte erfasst wird (WILLIAMS et al. 1971). HUPFER (1995) nennt als Beispiel, dass während der Behandlung mit Bicarbonat-Dithionit-Lösung Eisen-Phosphor-Verbindungen aufgelöst werden, der ursprünglich Fe-gebundene Phosphor an Aluminiumoxidhydroxide neu gebunden und deshalb nur Eisen ohne Phosphor mit der BD-Lösung extrahiert wird. Die so ermittelten P-Bindungsformen entsprechen nicht den realen Verhältnissen, es wird eine Fraktion auf Kosten einer anderen überschätzt. Für die ökologische Bewertung hinsichtlich des Mobilisierungspotentials unter reduktiven Bedingungen hat dies nur geringe Bedeutung, da auch in-situ eine vergleichbare Umlagerung bei einer reduktiven Auflösung der Eisen-Phosphor-Verbindungen zu erwarten ist.

3.2.3 Auswertung

Es kann davon ausgegangen werden, dass sich der potentiell bioverfügbare Phosphor in erster Linie aus dem labilen Phosphor ($\text{NH}_4\text{Cl-P}$), dem reduktiv löslichen Phosphor (BD-P) und dem extrahierbaren biogenen Phosphor (NaOH-NRP) zusammensetzt. Abbildung 8 zeigt an einem Profil des Burgsees, dass es in diesen drei Fraktionen im Verlauf der Frühdiagenese zu einer Abnahme der P-Gehalte kommt, während die P-Gehalte in den drei anderen Fraktionen annähernd konstant bleiben. Die drei Fraktionen $\text{NH}_4\text{Cl-P}$, BD-P und NaOH-NRP können genutzt werden, um das P-Freisetzungspotential des Sedimentes abzuschätzen. Zu diesem Zweck wird eine Schichtdicke von 5 bzw. 10 cm festgelegt (Abb. 9, Tabelle 3). Dabei wird einerseits angenommen, dass nur aus dieser oberen Sedimentschicht die Freisetzung von Phosphor erfolgt, und andererseits, dass der in der Schicht vorhandene potentiell bioverfügbare Phosphor vollständig freigesetzt wird.

Probleme. Zum einen kann auch aus tieferen Sedimentschichten als 5 bzw. 10 cm Tiefe noch Phosphor freigesetzt werden, was zu einer Unterschätzung des P-Freisetzungspotentials auf der Grundlage der P-Fraktionierung führt. Zum anderen zeigen Literaturdaten, dass als leicht mobilisierbar definierte P-Fractionen, wie die BD-P-Fraktion, offensichtlich an der endgültigen Einlagerung von Phosphor im Sediment beteiligt sein können (KOZERSKI & KLEEBERG 1998, ULRICH 1998, BLFW 2001). Teilweise liegen auch in tiefen Sedimentschichten noch erhebliche P-Mengen in der BD-P oder NaOH-NRP-Fraktion vor (Abb. 4 im Anhang 3, Abb. 8), d. h. sie wurden im Verlauf der Frühdiagenese nicht mobilisiert, obwohl sie als potentiell bioverfügbar gelten. Dies führt zu einer Überschätzung des P-Freisetzungspotentials auf der Grundlage der P-Fraktionierung. Abhilfe könnte hier die gewässerbezogene Festsetzung der Schichtdicke, bei der sich die beschriebenen Über- und Unterschätzungen die Waage halten, schaffen. Derzeit gibt es dafür jedoch kein geeignetes Kriterium. Eine andere Möglichkeit besteht in der Ermittlung der P-Mobilität und damit des P-Freisetzungspotentials anhand eines Vergleichs mit den P-Spezies, die in der Sedimenttiefe, in der die Frühdiagenese weitgehend abgeschlossen ist, vorliegen. Durch diesen Ansatz ähnelt das Vorgehen dann der im Kap. 3.1 beschriebenen Me-

3 Phosphor-Freisetzungspotential

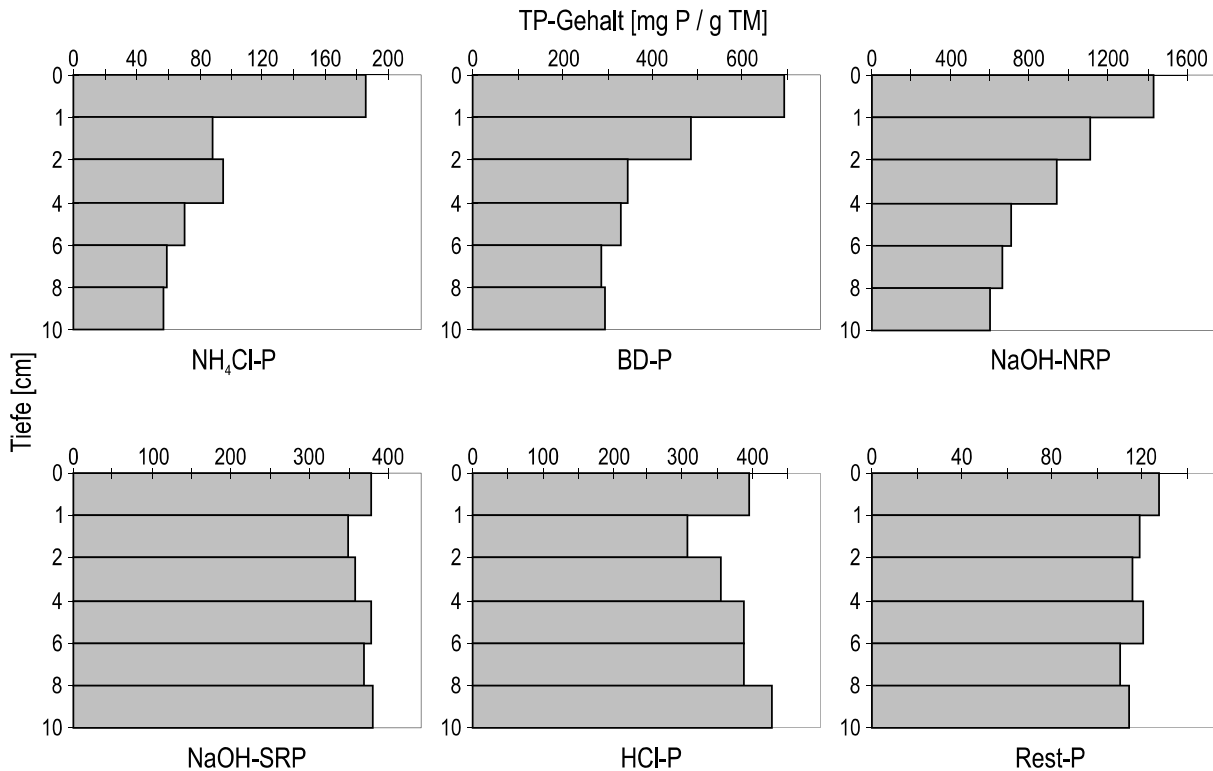


Abb. 8. Schichtweise P-Fraktionierung eines Sedimentkerns des Burgsees aus 13 m Wassertiefe vom 18.05.99.

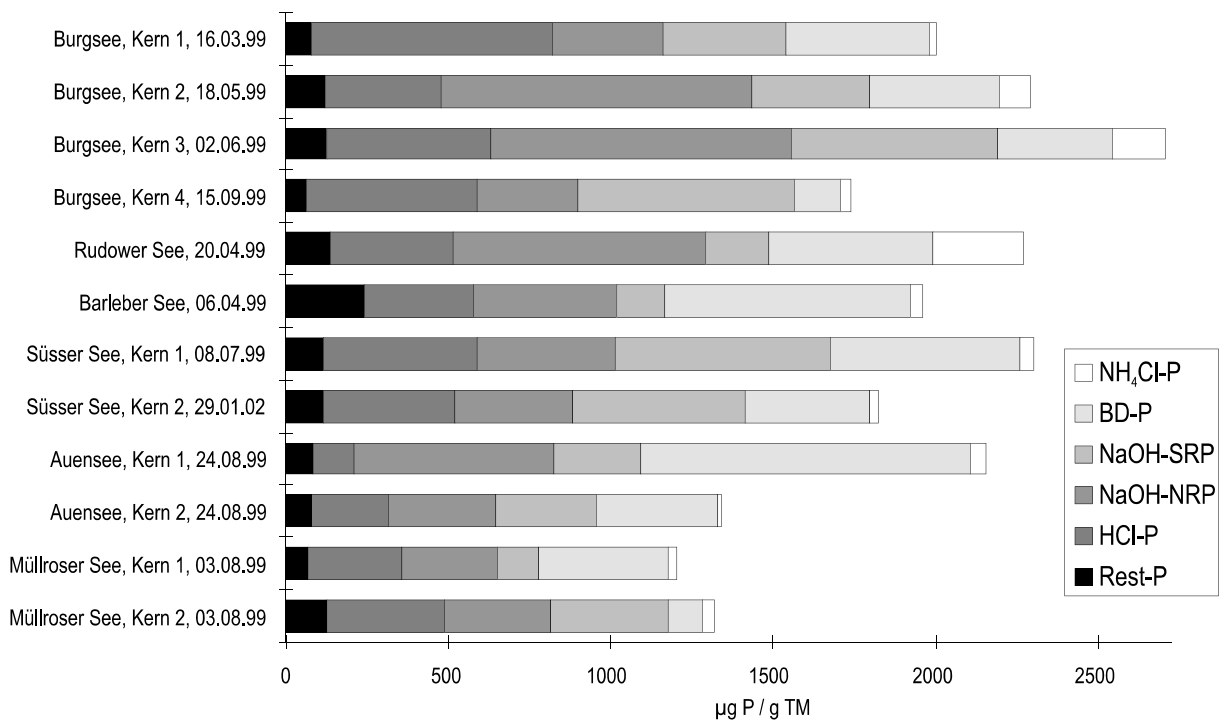


Abb. 9. P-Fraktionierungen verschiedener Gewässer (Sedimentschicht 0 - 5 cm).

Tabelle 3. Freisetzungspotentiale verschiedener Sedimentkerne berechnet auf der Grundlage von P-Fraktionierungen nach PSENNER et al. (1984) (Fraktionen $\text{NH}_4\text{Cl-P}$, BD-P , NaOH-NRP ; Schichten 0-5 und 0-10 cm).

					Berechnetes P-Freisetzungs-Potential [g P m ⁻²]	
		Entnahme-		Wasser-		
		datum	Stelle	tiefe [m]	0-5 cm	0-10 cm
Burgsee	Kern 1	16.03.99	monimolimnisches Sediment	24	3,6	8,2
	Kern 2	18.05.99	hypolimnisches Sediment	7	3,1	6,4
	Kern 3	02.06.99	Seemitte	3	3,9	7,1
	Kern 4	15.09.99	monimolimnisches Sediment	24	2,9	6,8
Rudower See		20.04.99	nordöstliches Seeende	5	4,9	n. b.
Barleber See		06.04.99	tiefster Bereich	9	11,5	23,8
Süsser See	Kern 1	08.07.99	tiefster Bereich	8	7,7	15,1
	Kern 2	29.01.02	tiefster Bereich	8	5,8	11,9
Auensee	Kern 1	24.08.99	tiefster Bereich	7	3,9	14,5
	Kern 2	24.08.99	Seemitte	4	4,1	9,2
Müllroser	Kern 1	03.08.99	tiefster Bereich	7	2,3	4,9
See	Kern 2	03.08.99	Seemitte	6	1,8	3,3

Hinweis: Die für diese Berechnung verwendeten Sedimentkerne sind nicht mit den für Tabelle 1 verwendeten Sedimentkernen identisch.

thode zur Bestimmung des P-Freisetzungspotentials aus der Veränderung der TP-Gehalte im Tiefenprofil, wobei anstelle der TP-Gehalte eine nach den P-Fraktionen getrennte Betrachtung erfolgt. Forschungsbedarf besteht darin, entweder die Mobilität einzelner Fraktionen in einen besseren Zusammenhang zu den herrschenden Milieubedingungen zu bringen oder bessere (direkte) Verfahren zur Bestimmung von P-Spezies zu entwickeln (BLfW 2001).

3.3 Schüttelversuche

3.3.1 Sorptionsversuche

Die Verwendung von Sorptionsversuchen ist in der Bodenkunde weit verbreitet (TISCHNER 2000). Aber auch in der Limnologie werden Sorptionsversuche eingesetzt, um die Sorptionseigenschaften des Sedimentes zu bestimmen (DETENBECK & BREZONIK 1991, PORTIELJE & LIJKLEMA 1993, BRINKMAN 1993, BALDWIN 1996, HOUSE & DENISON 2000). Sorptionsparameter werden beispielsweise für Modellierungen der Frühdiagenese benötigt (SCHAUSER 2002). Der

Auswertung der Sorptionsversuche liegt die Modellvorstellung zugrunde, dass es sich bei der Sorption um einen vollständig reversiblen Prozess handelt, der im Verhältnis zu anderen Prozessen rasch zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes führt. Dieser Modellvorstellung folgend ist Desorption ebenfalls ein schnell ablaufender, thermodynamisch gesteuerter Prozess. Häufig verwendete Ansätze zur Beschreibung der P-Sorption sind die Langmuir- und die Freundlich-Isotherme (SANYAL & DE DATTA 1991).

Der Übergang zwischen Adsorption, Oberflächenfällung und Fällung ist fließend (Koß 1993). Da mit den in dieser Arbeit beschriebenen Sorptionsversuchen keine Unterscheidung zwischen Adsorption und Fällung möglich ist, wird hier der Begriff „Sorption“ in Anlehnung an Koß (1993) relativ weit gefasst und schließt Adsorption, Oberflächenfällung und Fällung ein. Daher wird im Folgenden auch reduktiv löslicher Phosphor, der in einer Verbindung mit Fe(III) vorliegt, als sorbiert und damit desorbierbar betrachtet. Die Sorptionsparameter sollten in den Sorptionsversuchen unter den gleichen Milieubedingungen, wie sie in-situ herrschen, gemessen werden. Wäre das Redoxpotential im Sorptionsversuch höher als in-situ, so würde sich die P-Sorption im Laborversuch gegenüber den Feldbedingungen erhöhen.

Im Allgemeinen lassen sich bei der Sorptionskinetik zwei Teilbereiche unterscheiden: Zunächst findet eine schnelle Sorption bzw. Desorption statt, die innerhalb weniger Stunden abgeschlossen ist. Es besteht generelle Übereinstimmung darin, dass der schnelle Sorptionsprozess durch Ligandenaustauschreaktionen an leicht zugänglichen Bindungsplätzen der Mineraloberflächen hervorgerufen wird. Darüber hinaus gibt es eine langsame Sorption bzw. Desorption, die sich über Wochen und Monate erstreckt (CHEN et al. 1973, VAN RIEMSDIJK & LYKLEMA 1980, PORTIELJE & LIJKLEMA 1993, AGBENIN & TIESSEN 1995, TISCHNER 2000). Dafür sind vor allem Diffusionsprozesse verantwortlich. In diesem Zusammenhang werden sowohl die Diffusion durch Mikroporen der Minerale als auch intrapartikuläre Diffusionsprozesse diskutiert (PARFITT 1989, PORTIELJE & LIJKLEMA 1993, AGBENIN & TIESSEN 1995). Außerdem findet eine langsame Umwandlung von an Metalloxiden sorbiertem Phosphor in Metallphosphate statt (PORTIELJE and LIJKLEMA 1993, TISCHNER 2000, Anhang 4). Sorptions- und Desorptionsreaktionen sind also keine reinen Gleichgewichtsprozesse, sondern haben eine kinetisch kontrollierte Komponente. Deshalb wird in Laborversuchen meist kein Sorptions- bzw. Desorptionsgleichgewicht erzielt (CHEN et al. 1973), und die im Verlauf der Frühdiagenese desorbierbare P-Menge wird unterschätzt.

Das P-Freisetzungspotential umfasst aber nicht nur den kurz- und langfristig desorbierbaren Phosphor, sondern auch einen Teil der organisch gebundenen P-Fraktion des Sedimentes. Dieser Teil der organisch gebundenen P-Fraktion wird im Verlauf der Frühdiagenese durch Mineralisationsprozesse freigesetzt.

Ein denkbarer Ansatz zur Bestimmung des P-Freisetzungspotentials besteht darin, die drei Teile, aus denen es sich zusammensetzt, einzeln zu bestimmen und rechnerisch zu addieren. Der schnell desorbierbare Phosphor kann über P-Desorptionsversuche bestimmt werden. Der

organisch gebundene Anteil des P-Freisetzungspotentials kann über die NaOH-NRP-Fraktion einer P-Fraktionierung (Kap 3.2) abgeschätzt werden. Allerdings wird bei diesem Vorgehen die Notwendigkeit von Desorptionsversuchen in Frage gestellt, da die Ergebnisse der P-Fraktionierung zur Bestimmung des gesamten P-Freisetzungspotentials und nicht nur des organisch gebundenen Anteils des P-Freisetzungspotentials genutzt werden können (Kap. 3.2). Der dritte Teil des P-Freisetzungspotentials, der langfristig desorbierbare Phosphor, ist schwierig zu ermitteln. Es kann versucht werden, P-Desorptionsversuche durchzuführen, die die kinetische Komponente der P-Sorption erfassen. Allerdings wird bei derartigen Versuchen gleichzeitig die P-Freisetzung aus dem organisch gebundenen P-Pool als "Störgröße" erfasst.

3.3.2 Phosphor-Freisetzungsversuche

Alternativ zu dem gerade beschriebenen additiven Vorgehen, in dem die drei Teile des P-Freisetzungspotentials rechnerisch addiert werden, sollen P-Freisetzungsversuche alle drei Teile des P-Freisetzungspotentials im gleichen Versuchsansatz erfassen. Bei den P-Freisetzungsversuchen handelt es sich um die gleichen kinetischen P-Desorptionsversuche, wie sie oben genannt wurden. Im Gegensatz zu der obigen Beschreibung wird die Freisetzung aus dem organisch gebundenen P-Pool aber nicht als Störgröße betrachtet, sondern ist eine beabsichtigte Größe. Die Schüttelversuche müssen ausreichend lange dauern, damit sowohl der rein thermodynamisch kontrollierte als auch einen Teil des kinetisch kontrollierten Phosphors freigesetzt wird. Die Versuchsergebnisse können genutzt werden, um das P-Freisetzungspotential durch rechnerische Extrapolation zu ermitteln. Geeignete mathematische Ansätze sind vorhanden (LAMMERS 1997) und werden im Kap. 3.3.3 beschrieben.

Durchführung. Bei P-Freisetzungsversuchen ist zu beachten, dass aufgrund der P-Freisetzung die P-Konzentration in der Lösung ansteigt und so die weitere P-Freisetzung behindert wird. Deshalb nutzten VAN DER ZEE et al. (1987), ROBINSON et al. (1994) und SHARPLEY et al. (1994) mit Eisenoxid imprägnierte Filterstreifen als „unendliche Senken“, die die P-Konzentration in der Lösung auf sehr niedrigem Niveau hielten. Andere Möglichkeiten sind ein kontinuierlicher (LAMMERS 1997) oder diskontinuierlicher Wasseraustausch (siehe Kap. 3.3.3) im Versuchsverlauf. Auch ein sehr großes Flüssigkeit : Feststoff-Verhältnis würde eine unbehinderte Freisetzung sicherstellen wohingegen das oft verwendete Feststoff : Flüssigkeit-Verhältnis von 1 : 10 bis 1 : 100 in der Regel nicht ausreicht.

Fallbeispiel. Die in Abb. 10 dargestellten P-Freisetzungsversuche wurden mit 3 verschiedenen Sedimenten aus dem Burgsee (jeweils Sedimentschicht 0 - 10 cm) durchgeführt. Es wurden 5 g feuchtes Sediment mit 20 mL P-freiem destilliertem Wasser in einem Überkopfschüttler geschüttelt. Dies entspricht einem Feststoff : Flüssigkeit-Verhältnis von 1 : 60 bis 1 : 120. Im Gegensatz zu den in der Bodenkunde üblichen Sorptionsschüttelversuchen wurde feuchtes Sediment mit bekanntem Wassergehalt eingewogen, da eine vorherige Trocknung des Probenmaterials seine Struktur und damit seine Freisetzungseigenschaften erheblich verändern

3 Phosphor-Freisetzungspotential

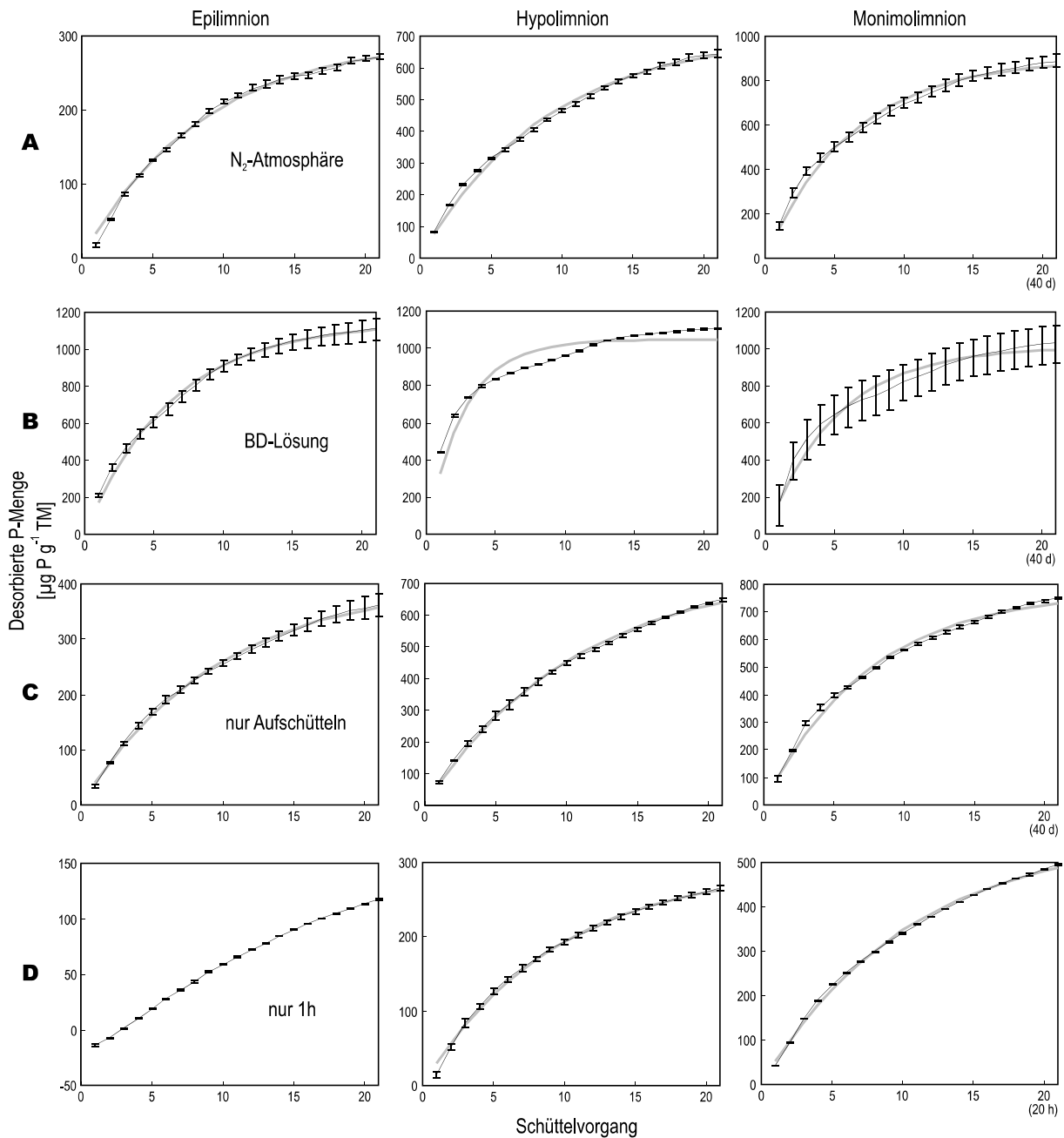


Abb. 10. P-Freisetzungsversuche mit verschiedenen Sedimenten aus dem Burgsee. Jeweils Sedimentschicht 0 - 10 cm aus dem epilimnischen (Wassertiefe ca. 3 m), hypolimnischen (Wassertiefe ca. 13 m) und monimolimnischen (Wassertiefe ca. 24 m) Sedimentbereich entnommen am 16.10.00. A bis C: Schüttelzeit jeweils 48 Stunden. D: Schüttelzeit jeweils 1 Stunde. B: Bicarbonat-Dithionit-Lösung als Schüttellösung. A, C und D: Destilliertes Wasser als Schüttellösung. A, B und D: Versuchsdurchführung im Überkopfschüttler. C: Aufschütteln des Sedimentes nur am Anfang und Ende jeder Standzeit. Versuchsdurchführung in Glovebox. A bis C: n = 3. D: n = 2. Dargestellt sind Mittelwerte (dünne schwarze Linien), Spannweiten (I) und die in Tabelle 4 dargestellten Anpassungen (dicke graue Linien).

würde. Um das Problem einer reduzierten P-Freisetzung aufgrund erhöhter P-Konzentrationen zu verringern, wurde das Wasser alle 48 Stunden bzw. in einigen Versuchsansätzen auch stündlich (Abb. 10 D) gewechselt, jeweils 21 mal, so dass die Schüttelversuche sich über 21 Stunden bzw. 42 Tage erstreckten. Zum Wasserwechsel wurden die Schüttelgefäße 5 Minuten bei 10000 g zentrifugiert. Dann wurde die überstehende Lösung dekantiert, die neue Schüttellösung zugegeben und der Bodensatz kräftig aufgeschüttelt. Die überstehende Lösung wurde bei 0,45 µm filtriert, aufgeschlossen (Kap. 3.1.3) und die SRP-Konzentration bestimmt.

Redoxverhältnisse. In P-Freisetzungsversuchen sollte ein besonderes Augenmerk auf die Milieubedingungen gerichtet werden. In-situ herrschen in den meisten Sedimenten reduzierende Bedingungen, ein annähernd neutraler pH-Wert und eine hohe Ionenstärke. Ohne besondere Vorkehrungen stellt sich dagegen im Schüttelversuch ein aerobes Milieu ein. Sauerstoff wird in das System während der Probenvorbereitung, mit der zugegebenen Schüttellösung (destilliertes Wasser), durch die Gefäßwandungen und während dem Dekantieren eingetragen. Zunächst reicht das reduktive Potential der Sedimente noch aus, um ein niedriges Redoxpotential aufrecht zu erhalten. Vorversuche zeigten jedoch, dass es nach einiger Zeit zu einer Oxidation der Proben kommt. Diese Oxidation des Probenmaterials führt zu einer drastischen Veränderung der Sorptionseigenschaften, weil im Aeroben zusätzliche P-Bindungspartner (z. B. Eisen(III)oxidhydroxide) zur Verfügung stehen. Daher sind Versuche in dieser Form ungeeignet, um die P-Freisetzungspotentiale der Sedimente realitätsnah zu beschreiben. Um eine Oxidation des Probenmaterials zu verhindern wurde Bicarbonat-Dithionit (BD) als Lösungsmittel eingesetzt (Abb 10 B; Redoxpotential E_H nach 1. Schütteln: -280 bis -360 mV, E_H nach 20. Schütteln: -380 bis -410 mV). Bei dem Einsatz der stark reduzierenden BD-Lösung kommt es zu einer Überschätzung der Desorption, weil ihr Redoxpotential E_H mit ca. -450 mV deutlich niedriger als das Redoxpotential E_H im ungestörten Sediment ist. In-situ liegt das Redoxpotential gewöhnlich zwischen 0 und -150 mV. Alternativ wurden die P-Freisetzungsversuche mit destilliertem Wasser als Schüttellösung in einer mit Stickstoff gefüllten Glove-Box (Restsauerstoffkonzentration < 2 % der atmosphärischen Sauerstoffkonzentration) durchgeführt (Abb. 10 A, C und D; E_H nach 1. Schütteln: -95 bis -110 mV, E_H nach 20. Schütteln: +15 bis +60 mV). Das destillierte Wasser wurde vor der Zugabe in die Schüttelgefäße mit Stickstoff entgast (E_H = - 110 mV).

3.3.3 Auswertung

Berechnung. Für die mathematische Beschreibung der P-Sorptions- und P-Desorptionskinetik werden in der Literatur vor allem die Elovich-Gleichung, die parabolische Diffusionsgleichung und das Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung verwendet (SPARKS 1989, SANYAL & DE DATTA 1991, LAMMERS 1997). Die Elovich-Gleichung und die parabolische Diffusionsgleichung können die Sorptionskinetik nur in einem beschränkten Zeitbereich gut wiedergeben (TISCHNER 2000). Da bei diesen beiden Gleichungen die desorbierte P-Menge kontinuierlich anwächst, sind sie für die Bestimmung der maximal desorbierbaren P-Menge ($t \rightarrow \infty$) und damit des P-Freiset-

zungspotentials nicht geeignet. Statt dessen wird das Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung (Gleichung 6) verwendet (LAMMERS 1997).

$$\Delta q_4 = \frac{\Delta q}{1 + \exp(-k_{1.Ord} \cdot t)} \quad (6)$$

mit Δq desorbierte P-Menge [$\mu\text{g P g}^{-1}$ TM]
 Δq_4 maximal desorbierbare P-Menge [$\mu\text{g P g}^{-1}$ TM]
 $k_{1.Ord}$ Reaktionsrate [h^{-1}]
 t Zeit [h]

Mit dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung lässt sich die Mehrzahl der in Abb. 10 dargestellten Desorptionskurven gut modellieren. Das Bestimmtheitsmaß R^2 ist in den meisten Fällen $> 0,99$. Für die Anpassung wurde die Statistiksoftware SPSS Version 9.0 mit der Schätzmethode Levenberg-Marquardt verwendet. Um die maximal desorbierbare P-Menge Δq_4 in das P-Freisetzungspotential umzurechnen, sind der Wassergehalt, die Dichte des feuchten Sedimentes (Gleichung 4) und die Dicke der Schicht, die Phosphor freisetzt, miteinander zu multiplizieren (Gleichung 7). Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

$$P_{\text{Pool}} = \Delta q_4 \cdot (1 + w) \cdot \rho_{\text{feuSed}} \cdot x \quad (7)$$

mit P_{Pool} P-Pool = P-Freisetzungspotential [$\mu\text{g P g}^{-1}$ TM]
 w Wassergehalt [Gew.-% / 100]
 ρ_{feuSed} Dichte des feuchten Sedimentes [g cm^{-3}]
 x Schichtdicke [cm]

Interpretation. Da Schütteln eine mechanische Belastung des Sedimentes darstellt, die die Struktur des Probenmaterials verändern könnte, wurde ein alternativer Ansatz nicht im Überkopfschüttler behandelt, sondern nur am Anfang und Ende des 48-Stunden-Zeitraumes einmal aufgeschüttelt (Abb. 10 C). Die P-Freisetzung war bei diesem Ansatz ähnlich groß wie bei dem vergleichbaren Ansatz mit Schütteln (Abb. 10 A). Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die mechanische Belastung des Sedimentes durch das Überkopfschütteln bei dem gewählten Versuchsansatz nur gering war.

Abbildung 10 zeigt, dass unter extremen Redoxbedingungen innerhalb von 6 Wochen bei regelmäßigem Wasserwechsel bis zu 50 % der in den Sedimenten enthaltenen P-Gehalte von 2,1 bis 2,3 mg kg^{-1} TM freisetzbar sind. Das ist deutlich mehr Phosphor, als in der NH_4Cl - und der BD-Fraktion gebunden ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass während dem Schüttelversuch ein Teil des Probenmaterials mineralisiert wurde.

In dem kürzeren Versuch mit stündlichem Wasserwechsel (Abb. 10 D) wurde erwartungsgemäß weniger Phosphor freigesetzt. Die Differenz kann auf kinetisch kontrollierte Prozesse zurückgeführt werden, da sich die thermodynamischen Bedingungen in beiden Versuchen

Tabelle 4. P-Freisetzungspotentiale ermittelt nach Gleichung 7 mit verschiedenen P-Freisetzungsversuchen für Sedimente aus dem Epilimnion, Hypolimnion und Monimolimnion des Burgsees, entnommen am 16.10.00. Sedimentschicht 0 - 10 cm. Einzelmeßwerte in Abb. 10 dargestellt. Anpassung an Kinetik 1. Ordnung (Gleichung 6). Schätzmethode Levenberg-Marquardt berechnet mit Statistiksoftware SPSS Version 9.0, 1999.

Sediment aus	Extraktions- lösung	Schütteln?	Dauer pro Ex- traktionsschritt	Anpassung		Bestimmt- heitsmaß R ²	Berechnetes P-Frei- setzungs- potential [g P m ⁻²]
				maximal de- sorbierbare P-Menge Δq_4 [µg P g ⁻¹ TM]	Reaktions- rate $k_{1,Ord}$ [h ⁻¹]		
Epilimnion	dest.	Ja	24 h	297	0,117	0,995	29
	BD	Ja	24 h	1146	0,16	0,995	112
	dest.	Nein	24 h	405	0,103	0,998	39
	dest.	Ja	1 h	Anpassung nicht möglich			
Hypolimnion	dest.	Ja	24 h	707	0,112	0,994	69
	BD	Ja	24 h	1047	0,369	0,887	102
	dest.	Nein	24 h	746	0,093	0,998	71
	dest.	Ja	1 h	293	0,108	0,997	29
Monimolimnion	dest.	Ja	24 h	900	0,159	0,989	88
	BD	Ja	24 h	1014	0,193	0,973	99
	dest.	Nein	24 h	780	0,133	0,992	75
	dest.	Ja	1 h	564	0,095	0,998	54

dest. = destilliertes Wasser

BD = Bicarbonat-Dithionit-Lösung

entsprechen. Unklar ist, inwieweit es sich bei den kinetischen Prozessen um Mineralisation und inwieweit es sich um die kinetische Komponente der Sorption handelt. Ebenfalls offen bleibt die Frage, zu welchem Anteil die Kinetik durch chemische Prozesse (z. B. Rate mit der eine bestimmte Reaktion abläuft) und zu welchem Anteil sie durch Transportprozesse (z. B. Diffusion von Phosphat in Partikeln) verursacht wird (TISCHNER 2000).

Probleme. Auch wenn die in den Versuchen in Abhängigkeit der Schütteldauer freigesetzten Mengen unterschiedlich sind, sollten die mit Gleichung 6 berechneten maximal desorbierbaren P-Mengen Δq_4 von der Schütteldauer unabhängig sein. Die berechneten maximal desorbierbaren P-Mengen Δq_4 unterscheiden sich in den beiden Fällen 10 A und 10 D jedoch deutlich (Tabelle 4), wodurch die gesamte Methode in Frage gestellt wird.

Die Festsetzung der Schichtdicke x hat ebenfalls einen wesentlichen Einfluss auf das berechnete P-Freisetzungspotential. Analog zum Kap. 3.2.3 gibt es auch in diesem Fall kein geeignetes Kriterium, um die "richtige Schichtdicke" festzusetzen. Wählt man die Schichtdicke zu dünn, wird das P-Freisetzungspotential unterschätzt. Wählt man die Schichtdicke zu dick, wird das P-Freisetzungspotential überschätzt.

Insgesamt erscheint das Verfahren, P-Freisetzungspotentiale über Schüttelversuche zu berechnen fraglich. Für ein und denselben Sedimenttyp unterscheiden sich die berechneten freisetzbaren P-Pools in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen (z. B. Schütteldauer, Extraktionslösung) und der festgesetzten Schichtdicke erheblich.

3.4 Schlussfolgerungen

Aus den vorangegangenen Ausführungen wird deutlich, dass alle drei vorgeschlagenen Methoden zur Schätzung der P-Freisetzungspotentials erhebliche Schwächen haben. Für die Bestimmung des P-Freisetzungspotentials über das TP-Tiefenprofil sind in der Regel stationäre Bedingungen und ein Fehlen von Bioturbation und Resuspension erforderlich. Zur Verwendung der P-Fraktionierung bei der Ermittlung des freisetzbaren P-Pools wäre ein Maß für die „richtige“ Schichtdicke des verwendeten Sedimentes erforderlich, da die Festsetzung der Schichtdicke entscheidenden Einfluss auf das Rechenergebnis hat (Tabelle 3). Außerdem wird entgegen der Annahme, die den Berechnungen zugrunde liegt, ein erheblicher Teil der Fraktionen $\text{NH}_4\text{Cl-P}$, BD-P und NaOH-NRP nicht im Verlauf der Frühdiagenese freigesetzt. Um aus den P-Freisetzungsversuchen das P-Freisetzungspotential zuverlässig berechnen zu können, wäre ebenfalls ein Maß für die „richtige“ Schichtdicke des verwendeten Sedimentes erforderlich. Außerdem hat das Versuchsdesign einen wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis.

Da das Festlegen der „richtigen“ Schichtdicke bzw. der „richtigen“ Schütteldauer aufgrund fehlender Kriterien ein willkürlicher Schritt ist, der erhebliche Auswirkungen auf das berechnete P-Freisetzungspotential hat, ist die Verwendung des TP-Tiefenprofils die derzeit am besten geeignete Methode zur Abschätzung des P-Freisetzungspotentials, selbst dann wenn kein Stationärzustand gegeben ist. Eine Interpretation der berechneten P-Freisetzungspotentiale ist nur im Zusammenhang mit den P-Freisetzungsraten, die im Kap. 4 beschrieben werden, möglich (Anhang 3).

4 Phosphor-Freisetzungsraten

Bedeutung des Porenwassers. Konzentrationen gelöster Stoffe im Porenwasser reagieren sehr empfindlich auf Veränderungen von Umweltbedingungen (ENELL & LÖFGREN 1988). Deshalb sind diese Konzentrationen wesentliche Indikatoren für biogeochemische Prozesse in Seesedimenten (z. B. URBAN et al. 1997, SHUTTLEWORTH et al. 1999) und können genutzt werden, um Sorptions- und Mineralisationsprozesse zu untersuchen. Aber auch zur Bewertung des trophischen Zustands und der Dynamik der P-Freisetzung sind P-Porenwasserkonzentrationen wichtiger als P-Gesamtgehalte der Sedimente (ENELL & LÖFGREN 1988).

P-Freisetzung. Phosphor kann als partikulärer Phosphor durch Resuspension aufgrund von Wasserturbulenz, durch Aktivitäten benthivorer Fische und durch Gasaustritt aus dem Sediment in den Wasserkörper transportiert werden. Der größte Teil der P-Freisetzung erfolgt jedoch meist über die gelöste Phase des Porenwassers, obwohl die im Porenwasser gelöste P-Menge im Vergleich zur im Sediment gespeicherten Menge klein ist (ENELL & LÖFGREN 1988). Gelöster Phosphor wird durch molekulare Diffusion, durch Bioirrigation, also die Aktivität röhrenbauender Sedimentorganismen, die für ihre Atmung sauerstoffreiches Wasser ins Sediment pumpen (BERG et al. 1998), durch von Turbulenzen im Seewasser ausgelöste Porenwasserbewegungen, die bis in 10 cm Sedimenttiefe nachgewiesen werden konnten (HESSLEIN 1980), und durch Grundwasserströme (ENELL & LÖFGREN 1988) transportiert. Daneben wirken die weiter oben genannten Transportmechanismen, die partikulären Phosphor aus dem Sediment in den Wasserkörper befördern, natürlich auch auf das in den Sedimentzwischenräumen vorhandene Porenwasser und transportieren gelösten Phosphor in das Freiwasser. Wie in Abb. 1 dargestellt, wird in dieser Dissertation unter P-Freisetzung immer die P-Bruttofreisetzung verstanden.

Methodenüberblick. Die P-Freisetzung kann als Veränderung der P-Konzentration im Überstandswasser in einem Zeitintervall gemessen werden. Dies kann durch Säulenversuche im Labor, mit Flux-Kammern in-situ oder in stratifizierten Seen als hypolimnische P-Akkumulation ermittelt werden. Daneben kann die P-Freisetzung auch aus P-Konzentrationsgradienten an der Sediment-Wasser-Grenze nach dem ersten Fick'schen Diffusionsgesetz berechnet werden (BERNER 1980). Zur Messung der Konzentrationsgradienten im Porenwasser wird eine Vielzahl verschiedener Techniken eingesetzt. Bei den Schneidetechniken werden ungestörte Sedimentkerne genommen, in Schichten geschnitten und das Porenwasser durch Zentrifugation oder Druckfiltration abgetrennt (ENELL & LÖFGREN 1988). Für einige Parameter gibt es hochauflösende in-situ Techniken, die Mikroelektroden einsetzen (REVSBECH et al. 1980a und 1980b, KÜHL & REVSBECH 2001). Mit der Saugtechnik wird Porenwasser in-situ aus dem Sediment entnommen (ENELL & LÖFGREN 1988). In-situ Dialyse-Porenwassersammler (HESSLEIN 1976), sogenannte Peeper, und Gelsammler (DAVISON et al. 1991, HARPER et al. 1997) nutzen die Gleichgewichtseinstellung zwischen Porenwasser und Probenahmemedium durch eine Dialysemembran. Diese Methoden werden in den folgenden Kapiteln dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit, die hier nur kurz beschrieben werden soll, besteht darin, die P-Freisetzung als Differenz der P-Brutto- und der P-Nettosedimentation zu bestimmen (Abb. 1, GONSIORZYK et al. 2001). Die P-Bruttosedimentation kann in geschichteten Gewässern mit langer Verweilzeit aus der Abnahme der TP-Konzentration im Epilimnion abgeschätzt werden (BLFW 2001). Fehlerquellen dieser Methode sind der P- und Wasser-Import aus dem Einzugsgebiet ins sowie deren Export aus dem Epilimnion, Änderungen der Epilimnionmächtigkeit und der P-Transport aus dem Metalimnion ins Epilimnion. Das BLFW (2001) kommt zu dem Schluss, dass die Methode aufwendig und unsicher ist. Alternativ kann die P-Bruttosedimentation mit Sedimentfallen gemessen werden (KIRCHNER 1975, BLOESCH & BURNS 1980). Diese Bestimmung sollte über mehrere Jahre im ein- oder zweiwöchentlichen Rhythmus erfolgen, da die P-Bruttosedimentation sowohl im Jahresgang als auch von Jahr zu Jahr erheblich schwanken kann (MOTHES & PROFT 1985). Dies macht diese Methode zur Bestimmung der P-Bruttosedimentation sehr aufwendig. Fehler bei der Bestimmung der P-Bruttosedimentation mit Sedimentfallen werden durch Resuspension, Mineralisation und zu starkes oder zu schwaches Einfangen des sedimentierenden Materials bzw. einzelner Fraktionen des sedimentierenden Materials verursacht (HARGRAVE & BURNS 1979, BLOESCH & BURNS 1980, ROSA et al. 1991, KOZERSKI 1994).

Die P-Nettosedimentation kann als Differenz des P-Imports aus dem Einzugsgebiet (I_{EZG}) und des P-Exports (E) unter Berücksichtigung der Änderung des P-Inhalts im See (P_{See}) berechnet werden (Abb. 1, DILLON & EVANS 1993, BLFW 2001). DILLON & EVANS (1993) halten diese Methode für sehr genau, räumen allerdings ein, dass sie teuer und zeitaufwendig ist, da mindestens ein Jahresgang erfasst werden sollte. Außerdem wird die P-Bilanzierung unübersichtlich und fehleranfällig, falls sich P- und Wasser-Import sowie P- und Wasser-Export nicht auf wenige oberirdische Zu- und Abflüsse konzentrieren. Die P-Nettosedimentation kann alternativ über eine Datierung der Sedimentschichten bestimmt werden (DILLON & EVANS 1993),

falls es einen geeigneten Zeitmarker im Sediment gibt und die P-Nettosedimentationsrate im betrachteten Zeitraum konstant war (DILLON & EVANS 2001). Der Marker muss unter den geochemischen Bedingungen des Sedimentes unlöslich sein (DILLON & EVANS 1993), und es darf keine Einmischung des Markers ins übrige Sediment, beispielsweise durch Bioturbation, stattfinden. Der Marker kann durch ein Naturereignis, wie ein Hochwasser, oder durch ein Restaurierungsverfahren, wie eine Seekreideaufspülung (HUPFER et al. 2000), ins Gewässer eingebracht worden sein. Auch die Warvenbildung infolge der natürlichen Calcitfällung kann zur Datierung herangezogen werden (KOSCHEL et al. 1983, BLFW 2001). ^{137}Cs -Datierungen nutzen aus, dass als Folge des Reaktorunfalls in Tschernobyl 1986 und / oder der atmosphärischen Atomtests (Maximum des Fallouts: 1963) in bestimmten Sedimentschichten radioaktives Cäsium angereichert wurde (LOTTER et al. 1997b, APPLEBY 1997). ^{210}Pb -Datierungen beruhen auf der Entstehung von radioaktivem Blei durch den Zerfall von gasförmigem ^{222}Rn , dass aus dem Boden in die Atmosphäre abgegeben wird (APPLEBY 1997). ^{210}Pb - und ^{137}Cs -Datierungen werden durch allochthone Einträge von ^{137}Cs und ^{210}Pb sowie Umlagerungen aus dem Litoralbereich erschwert (BLFW 2001). Ein Problem bei der Bestimmung der P-Nettosedimentation über eine Datierung ist die Variabilität der TP-Gehalte und der Sedimentationsmengen (BLFW 2001). Mit einer ausreichenden Probenanzahl kann diese Fehlerquelle reduziert werden (DILLON & EVANS 2001). DILLON & EVANS (1993) zeigten für sieben kanadische Seen eine gute Übereinstimmung der beiden Methoden zur Bestimmung der P-Nettosedimentation.

4.1 Konzentrationsanstieg im Überstandswasser

4.1.1 Säulenversuche im Labor

Zur Messung von P-Freisetzungsraten im Labor werden aus dem Gewässer ungestörte Sedimentkerne, wie in Kap. 3.1.1 beschrieben, entnommen und im Labor inkubiert. Es sind verschiedene Maßnahmen erforderlich, um in den Kernen die in-situ Bedingungen möglichst genau zu simulieren. Die Turbulenz im Wasserkörper wird unmittelbar an der Sediment-Wasser-Grenze durch viskose Kräfte unterdrückt (SWEERTS et al. 1989). Man spricht von der diffusiven Grenzschicht (DBL - diffusive boundary layer). Die natürliche Turbulenz führt im Gewässer dazu, dass die DBL nur eine Dicke von etwa 130 bis 2000 μm hat (JØRGENSEN & REVSBECH 1985, SWEERTS et al. 1989), was Strömungsgeschwindigkeiten von 0,1 bis 15 cm s^{-1} entspricht (SWEERTS et al. 1989). Um im Laborkern eine ähnlich dünne DBL einzustellen, wird das überstehende Wasser gerührt (z. B. SØNDERGAARD 1989, SWEERTS et al. 1989, ANDERSEN & RING 1999), im Kreislauf gepumpt (Abb. 11), durch Gaszufuhr in Bewegung gesetzt (z. B. AUER et al. 1993, PENN et al. 2000), oder es werden durch die Einstellung von inversen Temperaturgradienten Konvektionsströmungen ausgelöst (HUPFER, pers. Mitt.). Die DBL stellt einen Widerstand für den Stoffaustausch zwischen Wasserkörper und Sediment dar, weil in dieser Schicht fast ausschließlich diffusiver Stofftransport stattfindet (JØRGENSEN & REVSBECH 1985). Je dicker die DBL ist, desto flacher ist der Konzentrationsgradient und umso geringer ist der Flux. Dementsprechend beeinflussen die Rahmenbedingungen des Versuchs wie beispiels-

weise die Rührgeschwindigkeit des Magnetrührers die Dicke der DBL (SWEERTS et al. 1989) und damit die Größe der P-Rücklösung (SØNDERGAARD 1989).

Bei Laborexperimenten mit ungestörten Sedimentkernen kann die naturnahe Temperatur mittels Temperierung eingestellt werden (z. B. AUER et al. 1993, SWEERTS et al. 1989, ANDERSEN & RING 1999, PENN et al. 2000). Auch die Lichtbedingungen sind an die Verhältnisse in-situ anzupassen (z. B. SWEERTS et al. 1989, AUER et al. 1993, ANDERSEN & RING 1999, PENN et al. 2000). Des Weiteren sind die Redoxbedingungen, die im Feld herrschen, einzustellen. Sind die Verhältnisse dort aerob, so können die Säulenversuche als offene Systeme ohne Deckel durchgeführt werden (z. B. ANDERSEN & RING 1999) oder die Kerne werden mit Luft begast. Sind die Verhältnisse anaerob, so können die Kerne als geschlossene Systeme inkubiert werden (z. B. ANDERSEN & RING 1999). Problematisch ist dabei, dass es während der Probenahme und dem Handling der Kerne zu einem Sauerstoffzutritt und damit einer Erhöhung des Redoxpotentials kommen kann. Oft sinkt das Redoxpotential nur langsam auf das ursprüngliche Niveau ab. Vor allem bei Kernen aus oligotrophen Gewässern mit geringem Zehrungspotential der Sedimente, aber anaerobem Tiefenwasser werden die Freisetzungsraten deshalb häufig unterschätzt (NÜRNBERG 1987). Sauerstoff kann nicht nur bei der Entnahme des Sedimentkerns, sondern auch bei der Beprobung des Überstandswassers im Versuchsverlauf, durch Undichtigkeiten der Versuchsanlage und durch die Kunststoffwandungen in das System gelangen. Das letztgenannte Problem kann beseitigt werden, indem die Versuchsanlage in einem sauerstofffreien Bad, z. B. in einem Ascorbinsäurebad, betrieben wird (NÜRNBERG et al. 1986). Um auch die anderen Probleme des unerwünschten Sauerstoffzutritts zu lösen, können die Laborkerne mit Stickstoff (z. B. AUER et al. 1993, ANDERSEN & RING 1999) oder einer Mischung aus Kohlendioxid und Stickstoff (z. B. PENN et al. 2000) begast werden, womit auch gleichzeitig die für die richtige Dicke der DBL notwendige Wasserbewegung erzielt wird. Problematisch an der Begasung ist, dass es zu pH-Verschiebungen des Überstandswassers kommen kann und sich dadurch die P-Rücklösungsraten verändern, denn der pH-Wert ist ein wichtiger, die P-Rücklösung steuernder Faktor (BOERS 1991). Wird Stickstoff verwendet, so werden alle anderen gelösten Gase ausgetrieben (BOERS 1991). Neben dem gewünschten Maß an ausgetriebenem Sauerstoff betrifft dies auch Kohlendioxid. Sinkt der CO_2 -Partialdruck ab, so steigt der pH-Wert an (Gleichung 8).



AUER et al. (1993) beobachteten in Säulenversuchen bei Begasung mit Stickstoff innerhalb von 1 bis 3 Tagen einen pH-Anstieg von 7 auf 9, der bei Säulenversuchen im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls mehrfach festgestellt wurde. Wird dagegen mit Kohlendioxid begast, so fällt der pH-Wert ab. Nur wenn eine geeignete Mischung aus Kohlendioxid und Stickstoff verwendet wird, bleibt der pH-Wert konstant. Da der notwendige Kohlendioxid-Anteil klein ist, ist für eine zuverlässige Regelung der Gaszufuhr ein elektronischer Gasmischer erforderlich. Alternativ kann der gewünschte pH-Wert auch über Säure- oder Laugezugabe ins Überstandswasser eingestellt werden (Abb. 11). Allerdings wird durch eine solche Chemikalienzugabe die natürli-

che Zusammensetzung des Überstandswassers verändert. BOERS (1991) stellte in Laborversuchen fest, dass die P-Freisetzungsraten sich um den Faktor 5 unterscheiden können, je nach dem ob der pH-Wert über den CO_2 -Partialdruck oder eine Säure-/Laugenzugabe eingestellt wird. Dies beruht auf folgendem Mechanismus: Stickstoffbegasung entfernt analog zu den Algen in eutrophen Gewässern CO_2 aus dem Wasserkörper. Dies führt zu einem erhöhten Transport von Alkalinität aus dem Sediment in den Wasserkörper. Eine Laugenzugabe führt dagegen zu einem erhöhten Transport von Alkalinität aus dem Wasserkörper in das Sediment. Dementsprechend ist der pH-Wert in der obersten Sedimentschicht in den Säulenversuchen mit NaOH-Zugabe höher als in den CO_2 -gesteuerten Experimenten und damit ist die pH-abhängige P-Rücklösung ebenfalls größer.

Ein weiteres Problem von Säulenversuchen besteht darin, dass die Sedimentation und damit die Nachlieferung von frischem, leicht abbaubaren partikulären Phosphor unterbrochen ist. Daher können sich die P-Freisetzungsraten in Säulenversuchen rasch verringern. So nehmen AUER et al. (1993) an, dass der von ihnen bei Säulenversuchen mit Sedimenten des Onondaga Sees (Syracuse, New York) beobachtete deutliche Rückgang der P-Freisetzungsrate nach etwa 7 bis 10 Tagen eben darauf zurückzuführen ist. SØNDERGAARD (1989) weist darauf hin, dass in Säulenversuchen die Freisetzung aus tieferen Sedimentschichten größer als in-situ

sein kann, weil in-situ die hohen P-Konzentrationen an der Sedimentoberfläche, die vom frisch sedimentierten Material verursacht werden, eine Diffusionsbarriere für Phosphor aus tieferen Sedimentschichten darstellen.

Zu berücksichtigen ist außerdem, dass die weitere P-Freisetzung durch den Anstieg der P-Konzentration im Überstandswasser im Versuchsverlauf gebremst wird. Deshalb wurde im Rahmen dieser Dissertation eine Säulenversuchsanlage mit einem vergrößerten Wasservolumen eingesetzt (Abb. 11). Das Überstandswasser im Kern (ca. 1,2 L) und weiteres Wasser in einem 6,1 L Reservoir werden im Kreislauf gepumpt. Das gesamte Wasservolumen entspricht damit einer Wassersäule von 1,2 m. Alternativ kommen

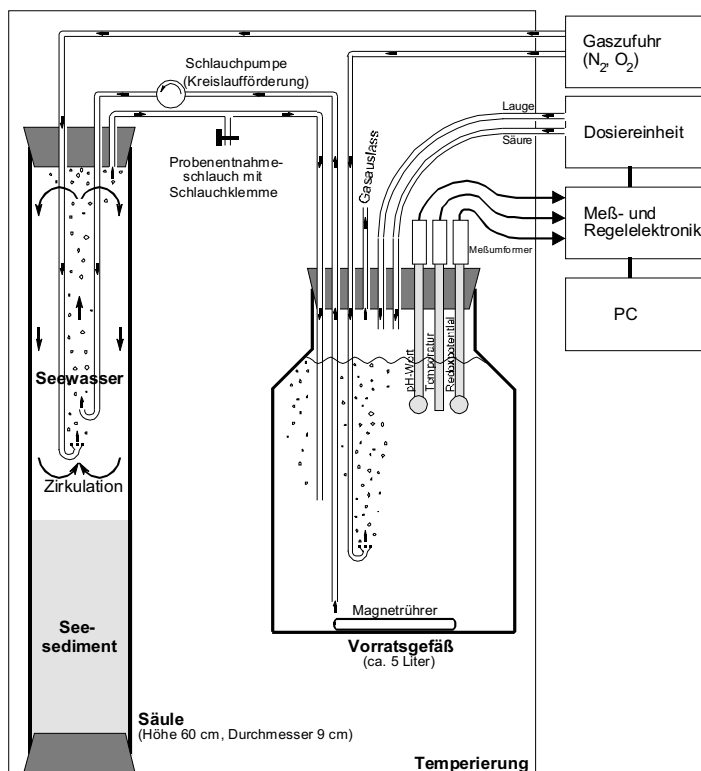


Abb. 11. Säulenversuchsanlage zur Messung von P-Freisetzungs-raten unter kontrollierten pH-, Redox- und Temperatur-Bedingungen. Konstante Dicke der DBL durch Zirkulation des Wasserkörpers. Großes Wasservolumen, um konzentrationsbedingte Hemmung der P-Freisetzung zu verhindern. Automatische Aufzeichnung von pH-Wert, Temperatur und Redoxpotential.

auch ein Betrieb der Säulenversuche im Durchflussverfahren (SØNDERGAARD 1989, BOERS 1991) oder ein periodischer Wasserwechsel in Frage. Ein weiteres Problem ist ein veränderter Chemismus aufgrund des geringeren hydrostatischen Drucks (TENGBERG et al. 1995) und eng damit zusammenhängend auftretende Ausgasungen. Es kann in den Säulen durch den gefallen Druck und durch Mineralisationsprozesse zur Bildung von größeren Gasblasen kommen, die unter Umständen zum Auftreiben ganzer Sedimentschichten und damit zur Zerstörung des Kerns führen.

Die Versuchsdauer von Säulenversuchen sollte ausreichend lang gewählt werden, um den P-Konzentrationsanstieg sicher detektieren zu können und mögliche Störungen des Sedimentkörpers durch Kernentnahme und Versuchsbeginn (z. B. Sauerstoffeintrag, Porenwasserbewegungen) abzufuffern. Als Startwert sollte ein Messtermin einige Tage nach Versuchsbeginn verwendet werden (z. B. PENN et al. 2000). Andererseits sollte die Versuchsdauer möglichst kurz sein, da sich das Laborsystem, vor allem die Biozönose, im Versuchsverlauf immer weiter vom realen See entfernt. Ursachen sind fehlende Sedimentation, Bewuchs an den Gefäßwänden, unrealistische Licht-, Redox- und Temperaturbedingungen.

Berechnung. Zur Messung der Freisetzungsraten werden regelmäßig Proben aus dem Überstandswasser entnommen. Falls in den Säulen aufgrund fehlender Durchmischung Konzentrationsgradienten auftreten, sollten Wasserproben in verschiedenen Tiefen oder mit einem Glasrohr integrierend über die gesamte Wassersäule entnommen werden. Aus der Konzentrationsänderung können die Freisetzungsraten berechnet werden. Dazu kann die Gleichung 9 verwendet werden, wobei als Volumen das Volumen des Überstandswassers in der Säule und als Sedimentfläche der Querschnitt der Säule verwendet werden (AUER et al. 1993). Eventuell kann es sinnvoll sein, das entnommene Wasservolumen nach jeder Probenahme durch destilliertes Wasser (z. B. AUER et al. 1993, PENN et al. 2000) oder Wasser definierter Zusammensetzung (z. B. ANDERSEN & RING 1999, PENN et al. 2000) zu ersetzen. Die Volumen- und Konzentrationsänderungen durch die Probenahmen sind bei den Berechnungen der Freisetzungsraten zu berücksichtigen (AUER et al. 1993). Auch die Verdunstung sollte bei höheren Temperaturen, längerem Versuchsverlauf oder erhöhtem Wasserverlust aufgrund einer Begasung eingerechnet werden.

$$RR = \frac{V}{A} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (9)$$

mit	RR	Freisetzungsraten [$\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$]
	V	Volumen des Überstandswassers [m^3]
	A	Sedimentfläche [m^2]
	Δt	Zeit zwischen den beiden Konzentrationsmessungen [d]
	ΔC	Konzentrationsänderung zwischen den Messzeitpunkten [mg L^{-1}]

Die Abb. 12 zeigt am Beispiel des polymiktischen Müllroser Sees, dass sich die in den Säulenversuchen ermittelten P-Freisetzungsraten auch bei gleichen Versuchsbedingungen und

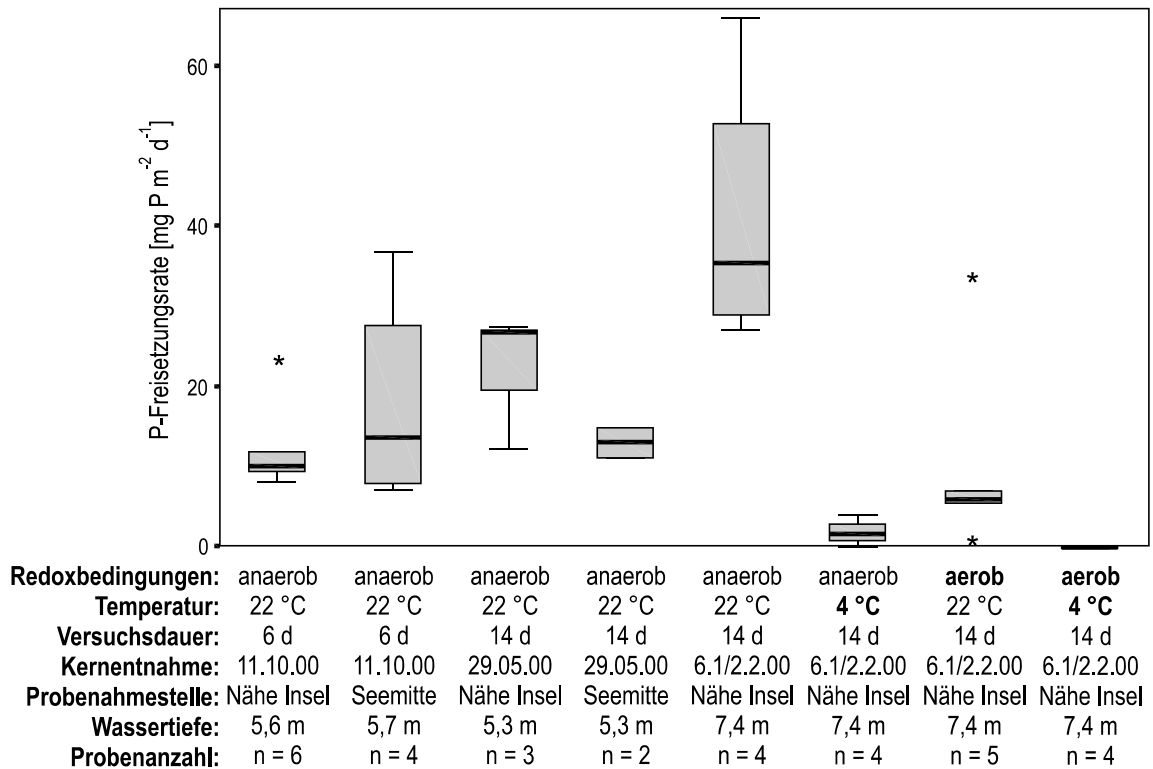


Abb. 12. P-Freisetzungsraten gemessen in Säulenversuchen mit Sedimenten des Müllroser Sees (Berechnung nach Gleichung 9).

Sedimentkernen der gleichen Probenahmestelle erheblich unterscheiden können. SØNDERGAARD (1989) beobachtete in Säulenversuchen mit Sedimenten des Lake Søbygaard ebenfalls eine erhebliche Variation zwischen den Parallelen. Des Weiteren ist anhand der drei letzten Boxplots zu erkennen, dass die Redoxbedingungen und die Temperatur einen erheblichen Einfluss auf die P-Freisetzungsraten haben. Die Temperatur ändert sich im Jahresgang, die Redoxbedingungen variieren je nach Windverhältnissen und Stabilität der Temperaturschichtung.

Falls der Einfluss bestimmter Parameter auf die Freisetzung untersucht werden soll und nicht die aktuellen Freisetzungsraten eines Gewässers gemessen werden sollen, so bieten Säulenversuche eine Möglichkeit, gezielt einzelne Parameter des Überstandswassers (z. B. BOERS 1991) oder die Sedimentschichtung (z. B. Anhang 4) zu verändern und so deren Einfluss zu erfassen.

4.1.2 Flux-Kammern

Die Flux-Kammer, ein nach unten offenes Gefäß, wird vorsichtig in das Sediment gedrückt und damit ein definiertes Wasservolumen über dem Sediment eingeschlossen. Durch das Ziehen von Wasserproben aus der Flux-Kammer zu mindestens zwei Zeitpunkten lässt sich die Konzentrationsänderung in der Kammer und damit der Stoff-Flux über die Sediment-Wasser-

Grenze berechnen. Verschiedene Forschergruppen setzen unterschiedliche Bauformen ein (MALAN & MCLACHLAN 1991, TENGBERG et al. 1995). Die meisten Kammern haben einen Deckel, der erst aufgesetzt wird, wenn die Seitenwände der Kammer ins Sediment gedrückt wurden (z. B. GÄCHTER et al. 1988, WEHRLI 1993). Andernfalls würde sich in der Kammer bei ihrer Exposition ein Wasserüberdruck aufbauen und auf das Sediment drücken. Dadurch würde das Eindringen der Flux-Kammer behindert werden, das Sediment nach unten gedrückt werden und das Überstandswasser aus der Kammer das Porenwasser nach unten verdrängen (TENGBERG et al. 1995). Aus den Flux-Kammern werden Wasserproben mit mechanisch betriebenen Spritzen entnommen (WEHRLI 1993) oder durch Schläuche bis an die Wasseroberfläche gepumpt (GÄCHTER & MEYER 1990). Auch dabei muss durch geeignete Maßnahmen für einen Druckausgleich gesorgt werden (z. B. HUGHES et al. 2000), sonst treten die vorgenannten Probleme aufgrund des entstehenden Unterdruckes in umgekehrter Richtung auf. Flux-Kammern enthalten in der Regel analog zu den Säulenversuchen einen Rührer, der das Wasser rührt oder eine Pumpe, die Wasser im Kreislauf pumpt (z. B. BOYNTON et al. 1981 GÄCHTER et al. 1988, TENGBERG et al. 1995). Damit soll in den Kammern die natürliche Turbulenz simuliert werden und verhindert werden, dass sich in den Kammern Konzentrationsgradienten aufbauen, die die weitere Freisetzung behindern. Die erzeugten Wasserbewegungen müssen eine natürliche Dicke der DBL gewährleisten (SANTSCHI et al. 1983). Die Wasserbewegungen dürfen nicht zu stark sein, da es sonst zur Resuspension von Probenmaterial kommen kann (GÄCHTER et al. 1988) oder zu advektivem Transport des Porenwassers im porösen Sediment (GLUD et al. 1995, TENGBERG et al. 1995). In Gewässern, in denen das Wasser über dem Grund oxisch ist, muss sichergestellt sein, dass die Sauerstoffkonzentration in der Flux-Kammer während ihrer Exposition nicht zu stark absinkt und so eine unnatürlich hohe Freisetzung durch den Redoxwechsel verursacht wird. GÄCHTER et al. (1988) verwendeten sauerstoffgefüllte, sauerstoffdurchlässige Tygenschläuche, um das Wasser in den Zirkulationsschläuchen zur Pumpe mit Sauerstoff anzureichern.

Flux-Kammern werden seit Ende der 1960er Jahre (z. B. PAMATMAT & FENTON 1968, HINGA et al. 1979) in der marinen Forschung eingesetzt (z. B. DEVOL 1987, TENGBERG et al. 1995), später auch in der Limnologie (GÄCHTER et al. 1988, WEHRLI 1993). Heute sind benthische Flux-Kammern eine wichtige Technik zur Messung von Stofffluxen über die Sediment-Wasser-Grenze hinweg (HUGHES et al. 2000). Die Exposition der Flux-Kammern erfolgt manuell durch Taucher (HUGHES et al. 2000), von der Wasseroberfläche mit einem Seil (GÄCHTER et al. 1988) oder autonom durch einen Lander (Sedimentlandegerät) (WEHRLI 1993, GLUD et al. 1995, TENGBERG et al. 1995), der meist weitere Mess- und Probenahmegeräte enthält. Für die Berechnung der Freisetzungsraten aus dem Konzentrationsanstieg müssen die Sedimentoberfläche und das Wasservolumen in der Flux-Kammer bekannt sein (z. B. GÄCHTER et al. 1988). Die Berechnung der Freisetzungsraten erfolgt wie bei den Säulenversuchen (Gleichung 9), wobei als Volumen das von der Kammer eingeschlossene Wasservolumen und als Sedimentfläche die Querschnittsfläche der Flux-Kammer verwendet werden. Während die Sedimentoberfläche in der Kammer baubedingt vorgegeben ist, variiert das von der Kammer eingeschlossene Wasservolumen abhängig von der Eindringtiefe der Flux-Kammer. Unregelmäßigkeiten der

Sedimentoberfläche bedingen, dass ein Ablesen der Eindringtiefe durch Taucher nicht in allen Fällen zuverlässig möglich ist. WEHRLI (1993) schlägt vor, einen gelösten Tracer (z. B. Rubidiumbromid) in das Wasservolumen zu injizieren, um so das eingeschlossene Volumen zu ermitteln. Allerdings ist hierbei zu berücksichtigen, dass die Konzentration des Rubidiumbromid kontinuierlich abnimmt, da es diffusiv und durch Bioturbation nach unten ins Sediment transportiert wird.

Flux-Kammern sind für die Ermittlung von Freisetzungsraten gut geeignet, da sie je nach Baugröße alle ablaufenden Freisetzungsprozesse über eine mehrere Quadratdezimeter bis Quadratmeter große Fläche integrieren und die biochemischen sowie physikalischen Bedingungen an der Sediment-Wasser-Grenze in der Regel nur wenig verändern. Werden die Flux-Kammern vorsichtig ins Sediment heruntergelassen, so sind die physikalischen Störungen, die von ihrer Exposition ausgehen, gering. Die Unterbrechung der Neusedimentation durch die Flux-Kammern ist in der Regel aufgrund der kurzen Expositionszeiten vernachlässigbar. Die Arbeit mit Flux-Kammern erlaubt es, im Rahmen von Prozessuntersuchungen gezielt einzelne Einflussgrößen in der Kammer zu manipulieren und die Auswirkungen der Eingriffe zu studieren (TENGBERG et al. 1995).

Ein Schwachpunkt von Flux-Kammern ist ihr verhältnismäßig großer apparativer Aufwand: Ein Zeitgeber muss die automatische Probenahme steuern und es müssen geeignete Maßnahmen ergriffen werden, um die Sauerstoffkonzentration des eingeschlossenen Wasservolumens annähernd konstant zu halten. Ein Rührer oder eine Pumpe muss eine ausreichende Durchmischung des Wasserkörpers sicherstellen, darf aber nicht zu einer Resuspension von Partikeln führen. Die Geometrie der Kammer, die Größe des Rührers und die Rührgeschwindigkeit sollten dabei in ihrer Bedeutung nicht unterschätzt werden. Nach BROSTRÖM & NILSSON (1999) beeinflussen sie die Struktur und Dicke der DBL und damit die Freisetzungsraten. Die aufgrund der Wasserzirkulation in der Kammer entstehenden Druckgradienten können unter Umständen zu einem Wasserfluss durch das Sediment führen (HUETTEL & GUST 1992, GLUD et al. 1995, TENGBERG et al. 1995). Die starke Abhängigkeit der gemessenen Freisetzung von der eingestellten Rührgeschwindigkeit ist der größte Schwachpunkt der Methode.

4.1.3 Hypolimnische Phosphor-Akkumulation

In mono- und dimiktischen Gewässern kann die P-Freisetzungsrate aus der Änderung der P-Menge im Hypolimnion während der Stagnationsperiode berechnet werden. Dazu kann die Gleichung 9 wie bei der Berechnung der Freisetzungsraten aus den Säulenversuchen verwendet werden, wobei als Volumen das Volumen des hypolimnischen Wasserkörpers und als Sedimentfläche die im Hypolimnion gelegene Sedimentfläche eingesetzt werden. Wenn der hypolimnische Wasserkörper während der Stagnationsphase weitgehend vom Epilimnion und seinen Zu- und Abflüssen abgetrennt ist, kann die sommerliche Zunahme der hypolimnischen P-Konzentration in der Regel in erster Linie auf die P-Freisetzung aus den Sedimenten zurück-

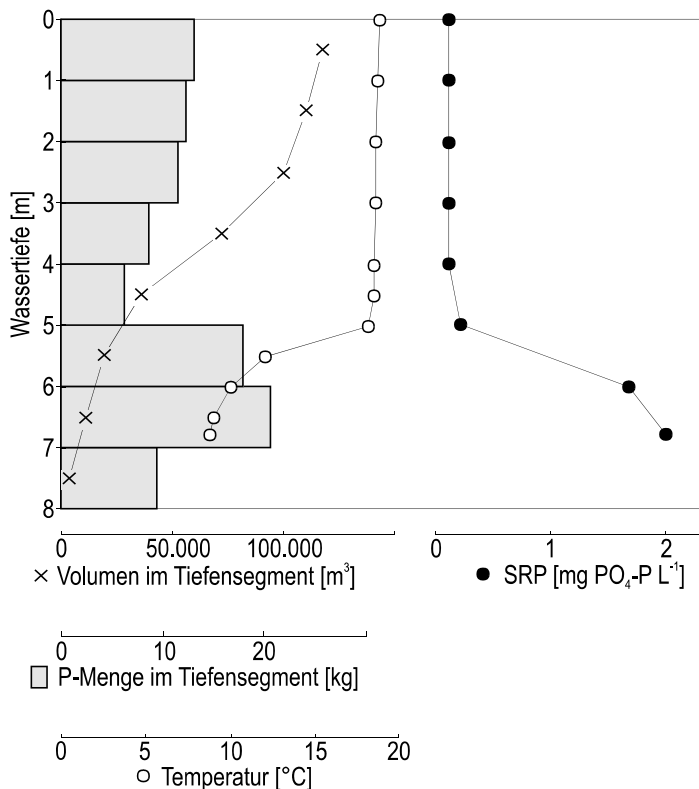


Abb. 13. Wasservolumen der verschiedenen Tiefensegmente des Auensees. Temperaturschichtung, SRP-Profil und P-Mengen in den Tiefensegmenten des Auensees am 24.08.99 am tiefsten Punkt (Stelle 1).

ode sollte ausreichend lang sein, um die Konzentrationsänderung mit einer ausreichenden Messgenauigkeit zu erfassen. Allerdings sollte der Messzeitraum nicht zu weit in den Spätsommer bzw. Herbst hineinreichen, da es dann zu einer allmählichen Erosion des Hypolimnions kommt und die P-Freisetzung dann deutlich unterschätzt wird (NÜRNBERG 1987). Wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass für die Berechnung zu beiden Zeitpunkten das gleiche hypolimnische Volumen, also die größte Tiefe der Sprungschicht, verwendet wird. Für die Bestimmung des hypolimnischen Volumens ist es notwendig, dass die Morphometrie des Gewässers bekannt ist und es eine Tiefen-Volumen-Kurve gibt (BLFW 2001).

Vor der Anwendung der Methode sind zunächst bestimmte Voraussetzungen zu prüfen: Es muss eine stabile Schichtung vorliegen. Instabile Schichtungen führen zu P-Verlusten aus dem Hypolimnion (BLFW 2001). Es darf keinen nennenswerten Grundwasserzu- oder -abstrom durch die hypolimnischen Sedimente geben. Die Wassertemperatur von oberirdischen Zuflüssen darf nicht so niedrig sein, dass sich diese im Hypolimnion einschichten (z. B. CARMACK et al. 1979). Der Wasserabfluss des Gewässers darf nicht aus dem Hypolimnion erfolgen (z. B. Sohlablass in Talsperren, Tiefenwasserableitung als Restaurierungsmaßnahme).

Ein Problem besteht darin, dass die Thermokline keine vollständige Trennung von Hypo- und Epilimnion bedeutet. So findet aufgrund der Sedimentation von partikulärem P-haltigem

geführt werden. Während eine alleinige Zunahme der SRP-Konzentrationen eindeutig auf Rücklösungprozesse zurückgeführt werden kann, ist eine Zunahme der TP-Konzentrationen schwieriger zu interpretieren. Möglich sind eine verstärkte Sedimentation, Resuspensionsereignisse oder die biologische und physikochemische Partikularisierung von Phosphor (BLFW 2001).

Für das Hypolimnion sollte eine volumengewichtete mittlere P-Konzentration oder auf die Tiefensegmente bezogene P-Mengen verwendet werden, um den sommerlichen Konzentrationsgradienten innerhalb des Hypolimnions zu berücksichtigen (Abb. 13, BLFW 2001). Die für die Berechnung verwendete Zeitperi-

Material ein Stoffeintrag aus dem Epilimnion in das Hypolimnion statt. Die Mineralisation der absinkenden Partikel beginnt schon während der Sedimentation, d. h. ein Teil der P-Freisetzung erfolgt während der Sedimentation durch das Hypolimnion vor Erreichen der Sedimentoberfläche (z. B. KUFEL & KALINOWSKA 1997). Dieser Teil wird zur P-Freisetzung gerechnet, wenn die hypolimnische P-Akkumulation zur Ermittlung der P-Freisetzungsrates herangezogen wird. Aus der Sicht einer Bilanzierung ist es durchaus sinnvoll, nicht zwischen dem Material, was sich noch im Hypolimnion knapp oberhalb der Sedimentoberfläche befindet und dem was bereits die Sedimentoberfläche erreicht hat, zu differenzieren. Allerdings unterscheiden sich die so berechneten Freisetzungsrates von den mit anderen Methoden berechneten Freisetzungsrates. Das Auftreten eines kurzgeschlossenen P-Kreislaufes ist ein weiteres methodisches Problem. Wenn es nach der P-Freisetzung aus dem Sediment im hypolimnischen Wasserkörper zur Ausfällung von Phosphor kommt, wird dieser freigesetzte Phosphor nicht als hypolimnische P-Akkumulation registriert (BLFW 2001).

Neben der Sedimentation gibt es auch aus dem Hypolimnion einen P-Transport durch die Thermokline ins Epilimnion: Aufgrund turbulenter Diffusion wird SRP aus dem Hypolimnion ins Epilimnion transportiert (AUER et al. 1993). AUER et al. (1993) berechneten mit Gleichung 10 (CHAPRA & RECKHOW 1983) für den hypertrophen Onondaga See eine Austauschrate über die Thermokline von immerhin $2,6 \text{ mg P m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

$$J = v_t (P_h - P_e) \quad (10)$$

mit J SRP-Flux über die Thermokline [$\text{mg P m}^{-2} \text{ d}^{-1}$]
 v_t vertikaler Austauschkoeffizient [m d^{-1}]
 P_h hypolimnische SRP-Konzentration [mg P m^{-3}]
 P_e epilimnische SRP-Konzentration [mg P m^{-3}]

Insgesamt ist die Bestimmung der hypolimnischen P-Akkumulation bei morphometrisch geeigneten Gewässern eine Methode mit der ohne großen Arbeitsaufwand relativ zuverlässig Freisetzungsrates bestimmt werden können. Nach NÜRNBERG (1987) wird die Erfassung der hypolimnischen P-Akkumulation als die beste Methode zur Ermittlung der P-Freisetzungsrates angesehen. Ein Vorteil der Methode ist, dass sie räumlich und zeitlich integriert und so räumlich-zeitliche Heterogenitäten nicht zu fehlerhaften mittleren Freisetzungsrates führen. Allerdings sollten mögliche Fehlerquellen der Methode keinesfalls unterschätzt werden. Neben den bereits beschriebenen Problemen ist vor allem zu gewährleisten, dass die Entnahmetiefe der Wasserproben an beiden Terminen exakt übereinstimmen, da es aufgrund des Konzentrationsgradienten im Hypolimnion sonst zu scheinbaren Konzentrationsveränderungen kommt. Hier sind ggf. auch Wasserspiegelschwankungen zwischen den Messterminen zu berücksichtigen. Außerdem können insbesondere bei größeren Gewässern regionale Luftdruckunterschiede (SCHWOERBEL 1999) und anhaltender Wind (z. B. SMITH 1979) Prozesse wie Schrägstellungen der Thermokline (z. B. MORTIMER 1961) und periodische Schaukelbewegungen der Wasserschichten, sogenannte Seiches, auslösen (z. B. SMITH 1979). Seiches können sichtbare Wasserstandsänderungen sein oder nur tiefere Isothermensichten erfassen und an der

Wasseroberfläche unsichtbar bleiben, sogenannte interne Seiches (SCHWOERBEL 1999). Die horizontale Lagerung temperaturgleicher Wasserschichten kann dadurch gründlich verändert werden (IMBODEN et al. 1983). Beispielsweise hat LEHN (1963) im Bodensee eine Seiche mit einer Amplitude von 50 m gemessen. Seiches und die damit verbundenen Schrägstellungen der Wasserlamellen gleicher Konzentration können zur fehlerhaften Berechnung der hypolimnischen P-Akkumulation führen. Ein weiteres Problem, dass in erster Linie in kleinen Seen zu ungenauen Abschätzungen der hypolimnischen P-Akkumulation führt, entsteht dadurch, dass SRP- und TP-Konzentrationsprofile des Wasserkörpers meist nur an der tiefsten Stelle des Gewässers gemessen werden. Die so bestimmten Konzentrationen sind nicht unbedingt für die gesamte Wasserlamelle repräsentativ, da sich Sauerstoff- und Nährstoffkonzentrationen mit der Entfernung vom Sediment verändern können (BLfW 2001).

Für den Auensee wurde wie im Anhang 3 dargestellt anhand der hypolimnischen P-Akkumulation eine P-Freisetzungsrate von $21,7 \text{ mg P m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ berechnet. Das (BLfW 2001) benutzte die Methode um für verschiedene bayerische Kleinseen Freisetzungsraten zwischen 0 und $10,9 \text{ mg P m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ zu berechnen.

4.2 Konzentrationsgradienten an der Sediment-Wasser-Grenze

Im Vergleich zu räumlich-zeitlich integrierenden Methoden wie beispielsweise der Ermittlung der Freisetzungsraten über die hypolimnische P-Akkumulation kann für eine zuverlässige Bestimmung der Freisetzungsraten über Konzentrationsgradienten zwischen Sediment und Wasser eine hohe Anzahl von Einzelprofilen erforderlich sein. Wie im Kap. 4.3 genauer beschrieben ist dies auf die zeitliche und räumliche Heterogenität der Porenwasserkonzentrationen und Stofffluxe an der Sediment-Wasser-Grenze zurückzuführen.

Neben dieser zufälligen Fehlerkomponente, die durch eine ausreichend hohe Anzahl von Porenwassergradienten ausgeglichen werden kann, gibt es jedoch auch systematische Fehlerkomponenten, die methodisch bedingt sind. Sie können daher nicht durch eine Erhöhung der Anzahl der Porenwassergradienten reduziert werden. Fluxberechnungen auf der Grundlage von Porenwassergradienten erfassen in der Regel nur den P-Transport über die Sediment-Wasser-Grenze, der durch molekulare Diffusion erfolgt. Konvektionsströmungen, Bioirrigation, Bioturbation, Ausgasungen und Resuspension bleiben unberücksichtigt und führen im realen Gewässer grundsätzlich zu einer Erhöhung des Fluxes gegenüber dem rein diffusiven Flux (BERNER 1980, ENELL & LÖFGREN 1988). Findet der steilste Konzentrationsanstieg auf einer kürzeren Distanz statt, als dies mit der methodisch bedingten Auflösung der jeweiligen Probenahmetechnik erfasst werden kann, so wird die Freisetzungsrate ebenfalls systematisch unterschätzt (URBAN et al. 1997, BLfW 2001).

Eine weiteres methodisches Problem besteht bei den Methoden, bei denen die Sediment-Wasser-Grenze nicht exakt bekannt ist (in-situ Filtration, Milli- und Mikroelektroden, Dialyse-

Sammler) und daher anhand der gemessenen Konzentrationsprofile festgelegt wird. Findet in der dünnen aeroben Sedimentschicht oder unmittelbar an der Sediment-Wasser-Grenzfläche eine P-Fällung statt (kurzgeschlossenen P-Kreislauf), so entsteht ebenfalls ein steiler Konzentrationsgradient (BLFW 2001). Dieser Gradient ist jedoch nicht zwischen Sediment und Wasser, sondern noch innerhalb des Sedimentes zwischen der anaeroben und aeroben Zone lokalisiert. Bei der Interpretation der Mobilisierungsprozesse und der Berechnung der P-Freisetzungsrates wird der Flux in den Wasserkörper dadurch überschätzt (BLFW 2001).

4.2.1 Kernentnahme

Zentrifugation. Für diese Methode werden zunächst, wie im Kap. 3.1.1 beschrieben, ungestörte Sedimentkerne gewonnen und in Schichten geschnitten. Das so gewonnene Sediment wird in Zentrifugenröhrchen gefüllt und einige Minuten bei etwa 10000 g zentrifugiert. Es muss noch ein Filtrationsschritt bei 0,45 µm angeschlossen werden, um feine, nicht sedimentierte Partikel abzutrennen. Die Zentrifugation ist das einfachste und schnellste Verfahren, Porenwasser zu gewinnen (ENELL & LÖFGREN 1988). Allerdings ist die Methode nach HAKANSON & JANSSON (1983) nur geeignet, wenn die Ansprüche an Genauigkeit und Reproduzierbarkeit gering sind. Vor allem der Sauerstoffzutritt während der einzelnen Arbeitsschritte ist problematisch zu beurteilen (BRAY et al. 1973), denn gelöstes Eisen wird nach Sauerstoffzutritt rasch oxidiert und fällt aus. Dabei kommt es zur Adsorption und Mitfällung von Phosphor an den Fe(III)oxidhydroxiden. Eine Durchführung aller Arbeitsschritte in einer Stickstoffatmosphäre ist zwar möglich, aber erhöht den notwendigen Aufwand erheblich. Damit entfällt der Hauptvorteil der Methode, ihre Einfachheit. Auch bei Arbeiten in einer Stickstoffatmosphäre können Temperaturveränderungen (ADAMS 1991) oder Verschiebungen des Gasgleichgewichts aufgrund von Druckänderungen leicht zu veränderten P-Konzentrationen führen (ENELL & LÖFGREN 1988). Unklar ist, inwieweit aufgrund der hohen Beschleunigungen und den damit verbundenen Strukturänderungen des Probenmaterials auch die P-Porenwasserkonzentrationen verändert werden. ADAMS (1991) beschreibt, dass sich die Phosphatkonzentrationen durch Zentrifugation verdoppeln können. In jedem Fall besteht bei dieser Technik das Problem, dass bereits bei der Entnahme des Sedimentkerns Porenwasserbewegungen auftreten. So fand HESSLEIN (1980), dass es durch Wasserbewegungen im überstehenden Wasserkörper während der Vollzirkulation bis in 10 cm Sedimenttiefe zu Porenwasserbewegungen kommen kann. Die Druckwelle eines Sedimentstechers kann zum Verlust der oberen Sedimentschicht führen (Kap. 3.1.1). Dementsprechend ist zu erwarten, dass die Bewegung eines Sedimentstechers durch den Wasserkörper und sein Eindringen in das Sediment ebenfalls Porenwasserbewegungen verursacht.

Druckfiltration. Die Druckfiltration war lange Zeit die am weitesten verbreitete Methode der Porenwassergewinnung (ENELL & LÖFGREN 1988). Analog zur Zentrifugation werden die ungestört gewonnen Sedimentkerne zunächst in Schichten geteilt und dann in den Filtrationsapparat gefüllt. Mechanisch oder mit einem inerten Gas wird ein Über- oder Unterdruck ange-

legt, um das Probenmaterial durch das Filter (Porenweite meist 0,45 µm) zu drücken bzw. zu saugen (ADAMS 1991). Grundsätzlich bestehen die gleichen Probleme wie bei der Zentrifugation: Porenwasserbewegungen beim Stechen des Sedimentkerns, Sauerstoffzutritt, Temperatur- und Druckänderungen. TAYLOR & LEAN (1991) sowie HUDSON et al. (2000) beschreiben, dass bei der Filtration Zellen beschädigt werden und so partikulärer Phosphor in SRP umgewandelt wird.

Druckkerne. Eine Technik, bei der auf das zeitaufwendige und störanfällige Schneiden der Kerne verzichtet werden kann, sind die sogenannten Druckkerne. Dabei wird der ungestörte Sedimentkern in einer Acryl-Röhre gewonnen, die im cm-Abstand Bohrlöcher enthält. Die Löcher sind zunächst mit Schrauben (JAHNKE 1988) oder Klebeband (HOWES et al. 1985) verschlossen. Nach der Entnahme des Kerns werden in die Löcher Anschlussstücke mit integriertem Grobfilter gesteckt und darauf werden handelsübliche Feinfilter mit 0,2 µm Porendurchmesser sowie Plastikspritzen gesetzt. Mit Stempeln wird von oben und / oder unten Druck auf den Kern ausgeübt und so das Porenwasser in die Spritzen gedrückt. Vorteil der Methode ist, dass keine Stickstoffatmosphäre erforderlich ist, um eine Oxidation der Proben zu verhindern. Aufgrund der schnellen Bearbeitung der Proben dürfte in der Regel auch keine Temperierung der Kerne erforderlich sein. Auch sonst ist der Geräteaufwand im Vergleich zur Druckfiltration oder Zentrifugation geringer. Problematisch ist, dass es während dem Auspressen des Porenwassers zur Kompaktion des Kerns kommt und damit an den Porenwasserentnahmestellen Porenwasser verschiedener Tiefen gesammelt wird (JAHNKE 1985).

Dialyse-Sammler. Eine weitere Möglichkeit, Porenwasserkonzentrationen in Sedimenten zu bestimmen, ist der Einsatz von kleinen Dialyse-Sammlern, sogenannten Minipeepern, in den Sedimentkernen (z. B. DAVISON et al. 1994, Anhang 2, Anhang 4). Dialyse-Sammler werden in der Regel in-situ verwendet und weiter unten in Kap. 4.2.4 ausführlich beschrieben. Ein Vorteil des Einsatzes von Dialysesammlern in Laborkernen ist die leichtere Handhabung verglichen mit dem Einsatz von großen Peepern in-situ. Allerdings lassen sich die in-situ-Bedingungen auch mit großem Aufwand im Labor nicht exakt einstellen (Kap. 4.1.1). Außerdem sind die Probenvolumina bei Minipeepern so klein, dass die Probenmengen unter Umständen nicht für alle notwendigen Analysen ausreichen. Weitere Vor- und Nachteile der Dialyse-Sammler werden im Kap. 4.2.4 beschrieben.

4.2.2 In-situ Filtration

Bei der in-situ Filtration (z. B. SAYLES et al. 1973 und 1976, BRINKMAN et al. 1982, HOWES et al. 1985) werden das Probenahmegerät und das Filter 30 Minuten (SAYLES et al. 1973 und 1976) bis einen Tag (ENELL & LÖFGREN 1988) direkt im Sediment exponiert. Der Druck der Wassersäule drückt bzw. ein angelegtes Vakuum saugt das Porenwasser durch den Filter in das Probenahmegefäß (ENELL & LÖFGREN 1988, ADAMS 1991). Eine Oxidation des Porenwassers wird vermieden, Temperaturänderungen treten nicht auf und Druckänderungen können erst im

Filtrat zu Gleichgewichtsverschiebungen führen. Im Vergleich zur Druckfiltration und Zentrifugation ist die in-situ Filtration das besser geeignete Verfahren (ENELL & LÖFGREN 1988). Im Gegensatz zu den beiden vorgenannten Techniken wird mit der in-situ Filtration keine wirkliche Momentaufnahme der Porenwasserzusammensetzung erfasst, sondern über den Zeitraum der Probenahme integriert. Wie bei den beiden anderen Verfahren kann es auch hier zu Porenwasserbewegungen beim Eindringen des Probenahmegerätes kommen. Bei der in-situ Filtration ist zu beachten, dass der eingestellte Volumenstrom klein genug sein muss, um die Gleichgewichtseinstellung des Porenwassers in unmittelbarer Umgebung des Entnahmepunktes zu ermöglichen und nicht das vorhandene Gleichgewicht durch eine zu hohe Sauggeschwindigkeit zu stören (ENELL & LÖFGREN 1988). Wie groß die Entnahmerate sein darf, hängt im Einzelfall von der jeweiligen Messgröße ab, da Diffusion, Sorption und Mineralisationsrate sich bei allen Ionen unterscheiden. Ein weiteres Problem kann darin bestehen, dass sich Kurzschlussströmungen entlang der Oberfläche des Probenahmegerätes einstellen (SAYLES 1979).

4.2.3 Milli- und Mikrosensoren

Milli- und Mikrosensoren werden seit mehreren Jahrzehnten erfolgreich eingesetzt, um im Bereich der Sediment-Wasser-Grenze Stoffgradienten mit hoher Auflösung zu messen. REVSBECH et al. (1980b) waren die ersten, die Mikrosensoren zur Untersuchung von Sediment-eigenschaften einsetzten (LUTHER et al. 1998). KÜHL & REVSBECH (2001) definieren Sensoren mit einer räumlichen Auflösung im Millimeterbereich als Millisensoren und Sensoren mit einer Auflösung $\leq 0,1$ mm als Mikrosensoren. Die räumliche Auflösung entspricht in der Regel dem Spitzendurchmesser des Sensors. Fall der Sensor jedoch so viel Analyt verbraucht, dass er den Gradienten, der gemessen werden soll, stört, ist die Auflösung niedriger als der Spitzendurchmesser (KÜHL & REVSBECH 2001).

Es gibt Sensoren die auf elektrochemischer und Sensoren die auf optischer Signaldetektion beruhen. Sensoren mit optischer Signaldetektion werden auch Opt(r)oden genannt. Bei einigen Sensoren ist ein biologischer Prozess, meist eine Enzym-Reaktion, der elektrochemischen Detektion vorgeschaltet, um eine nicht oder nur schlecht elektrochemisch messbare Spezies in eine besser elektrochemisch messbare Spezies umzuwandeln. Solche Sensoren heißen Biosensoren. Auf die Vielzahl der unterschiedlichen Bauprinzipien von Mikrosensoren kann hier nicht eingegangen werden. ENGBLOM (1998) sowie KÜHL & REVSBECH (2001) geben in kurzer Form einen guten Überblick über die Prinzipien. Dabei basieren Mikrosensoren nicht nur auf der Verkleinerung von Makrosensoren, sondern beruhen z. T. auf Prinzipien, die im makroskaligen Bereich nicht in gleicher Weise funktionieren würden, da Diffusion und damit diffusionsabhängige Elektrodenreaktionen nur im mikroskaligen Bereich schnelle Prozesse sind (KÜHL & REVSBECH 2001).

Inzwischen kann eine große Anzahl von Parametern mit Mikrosensoren gemessen werden. So gibt es Sensoren zur Bestimmung von O_2 , H_2S , CO_2 , CH_4 , pH, Redoxpotential, NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} und DOC (KÜHL & REVSBECH 2001). Abbildung 14 enthält ein Beispiel eines O_2 -Profils, das am 11.09.01 in einem Sedimentkern des Süßen Sees unmittelbar nach der Entnahme gemessen wurde. Phosphat-Milli- und -Mikrosensoren befinden sich noch im Entwicklungsstadium. Es wurde früh erkannt, welche enormen Vorteile ein Phosphat-Sensor – und sei es auch nur ein Makrosensor – für die Limnologie und andere Anwendungsbereiche haben würde. Deshalb wird seit 4 Dekaden kontinuierlich an dessen Entwicklung gearbeitet (ENGBLOM 1998). Lange Zeit lagen die Bestimmungsgrenzen im Milligramm-Bereich und waren somit für limnologische Anwendungen unzureichend (ENGBLOM 1998). Inzwischen werden mit Biosensoren $0,3 \mu g PO_4-P L^{-1}$ erreicht (z. B. CONRATH et al. 1995, VOß & STÜBEN 1995). VOß & STÜBEN 1995 verwenden die Enzyme Purin-Nucleosid-Phosphorylase, Xanthin-Oxidase und Alkalische Phosphatase um ortho-Phosphat zu Wasserstoffperoxid, dass amperometrisch detektiert werden kann, umzusetzen. CONRATH et al. 1995 benutzen die Enzyme Maltose Phosphorylase, Saure Phosphatase, Glucose Oxidase und Mutarotase, um ebenfalls Wasserstoffperoxid zu erzeugen.

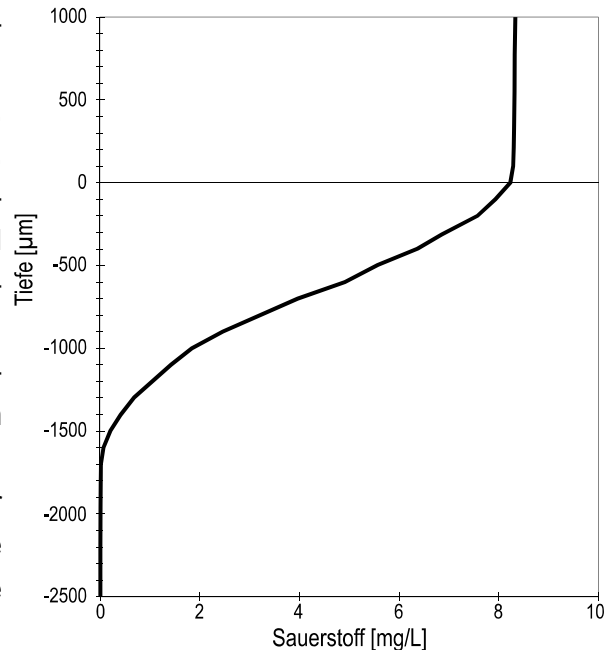


Abb. 14. O_2 -Profil in einem Sedimentkern der tiefsten Stelle des Süßen Sees, entnommen am 11.09.01, gemessen mit einer Mikroelektrode der Fa. Unisense unter in-situ Bedingungen (Temperatur $13,5^\circ C$, Überstandswasser O_2 gesättigt und in Bewegung).

Allerdings ist meines Wissens bislang noch kein Sensor eingesetzt worden, um mit hoher Auflösung SRP-Profile an der Sediment-Wasser-Grenze zu messen. Es ist noch Entwicklungsaufwand notwendig, um die Sensoren zu miniaturisieren, ihre Lebensdauer zu erhöhen und auch in natürlichen Systemen angemessene Bestimmungsgrenzen zu erreichen. Ein vielversprechender Ansatz könnte hier die von HÜWEL et al. (1997) vereinfachte Bio-Millielektrode mit einer Bestimmungsgrenze von $3 \mu g PO_4-P L^{-1}$ sein.

4.2.4 Dialyse-Sammler

Die ersten auf der Dialyse beruhenden Porenwassersammler ("Peeper") wurden 1976 von HESSLEIN (1976) und MAYER (1976) in der internationalen Literatur vorgestellt. Sie basieren auf dem Prinzip einer Gleichgewichtseinstellung eines im Peeper enthaltenen deionisierten Wassers mit dem umgebenden Porenwasser durch eine Dialysemembran hindurch (HESSLEIN 1976,

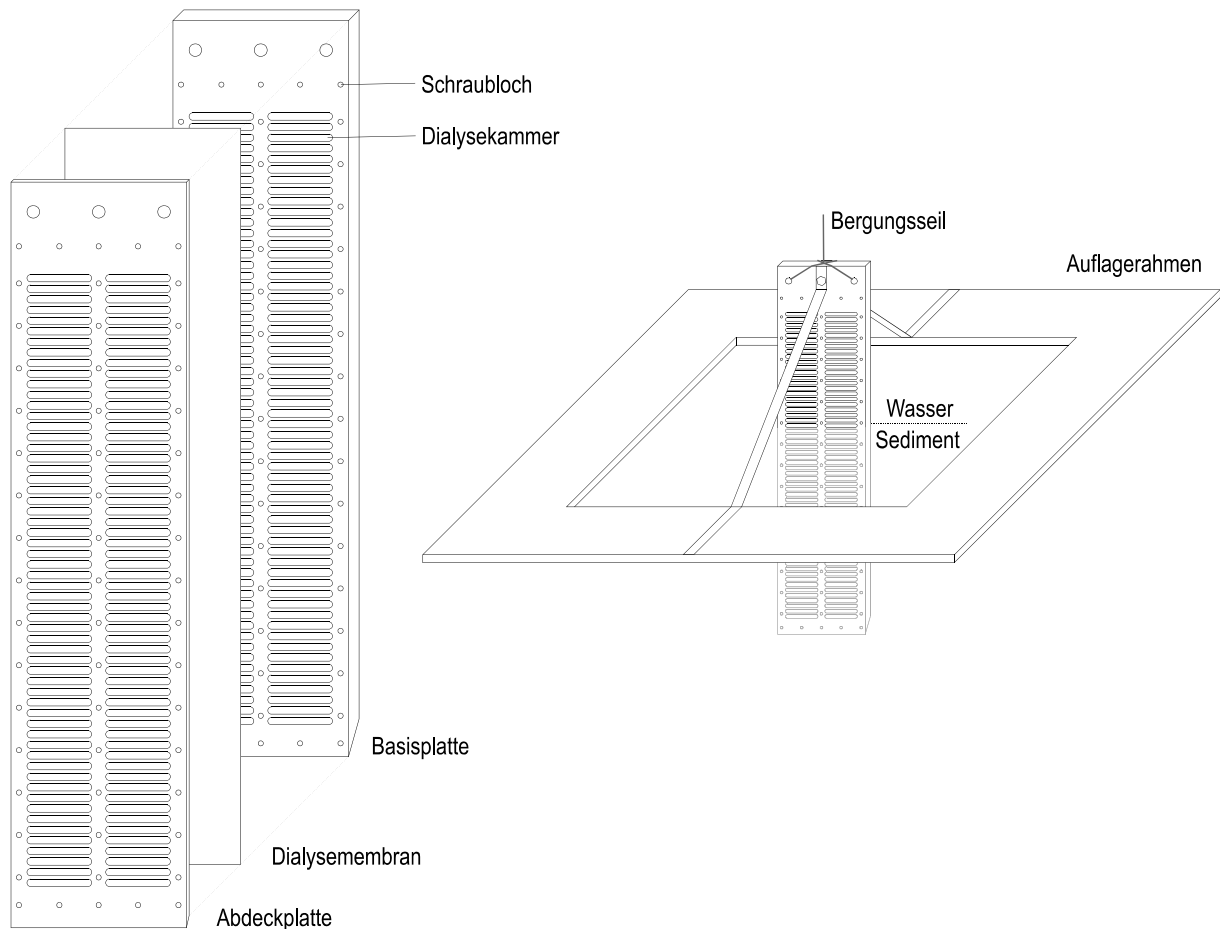


Abb. 15. Aufbau eines Dialyse-Porenwassersammlers.

ADAMS 1991). Die Porengröße der Membran entscheidet darüber, welche Ionen ausgetauscht werden. Größere Partikel können nicht in die Proben gelangen (HESSLEIN 1976).

Aufbau. In der Vergangenheit wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Bauformen und Variationen entwickelt, um den Anforderungen verschiedener Anwendungsbereiche gerecht zu werden, wobei das Grundprinzip jedoch erhalten blieb (ADAMS 1991). Häufig verwendet werden Peeper aus durchsichtigen Acrylkunststoffen wie Plexiglas, da hier der Inhalt der Kammern auf Gasblasenfreiheit und nach der Probenahme auf Ausfällungen kontrolliert werden kann. CARIGNAN (1984a) warnt vor Peepern aus Polycarbonat, da an der Oberfläche von Polycarbonat leicht Eisenhydroxide ausfallen. Abbildung 15 stellt einen im Rahmen meiner Arbeit verwendeten Peeper dar, dessen Aufbau sich stark an dem von HESSLEIN (1976) vorgestellten Porenwassersammler orientiert. Er besteht aus einer 2 cm dicken Grundplatte mit eingefrästen Kammern, einer Peepermembran und einer 0,6 cm dicken Deckplatte, die zur Fixierung der Membran genutzt wird und dort Öffnungen enthält, wo sich in der Grundplatte die Kammern befinden. Die Platten werden mit Schrauben aus Kunststoff verbunden, da Metallschrauben Einflüsse auf die Probenahme hätten (HESSLEIN 1976). Der Abstand zwischen den in 2 Reihen angeordneten 6,2 cm langen, 0,6 cm breiten und 1,5 cm tiefen Kammern beträgt 0,4 cm; ihr Volumen etwa 5,6 mL.

Membrantypen. Für die zuverlässige und reproduzierbare Anwendung von Dialysemembranen und die Bestimmung der optimalen Inkubationszeiten ist es erforderlich, die Permeabilitäten der Membranen, ihre sorptiven Eigenschaften sowohl für Mikroorganismen als auch für chemische Verbindungen und ihre Stabilität gegenüber mikrobiologischem Abbau zu kennen (BRANDL & HANSELMANN 1991). BRANDL & HANSELMANN (1991) testeten 13 verschiedene Membranen aus Cellulose, Polyethylen, Polycarbonat, Polyamid, Polysulfon und Acrylpolymeren. Daneben gibt es Membranen aus PVC und Teflon (ADAMS 1991). Einige besonders dünne (10 µm) Membranen schieden bei dem Test von BRANDL & HANSELMANN (1991) wegen zu geringer mechanischer Stabilität aus. Etliche Membranen waren selbst für Protonen schlecht durchlässig und wurden daher von BRANDL & HANSELMANN (1991) als ungeeignet eingestuft. Die von ihnen favorisierten semipermeablen Membranen auf Cellulosebasis werden von verschiedenen anderen Autoren als für den Einsatzzweck ungeeignet bewertet, weil sie mikrobiologisch abgebaut werden (MARTENS & VAL KLUMP 1980, CARIGNAN 1984a). Dabei besteht nach CARIGNAN (1984a) nicht nur das Problem, dass die Membranen beschädigt werden, sondern auch dass die mikrobiologischen Abbauprozesse Stoffe verbrauchen bzw. freisetzen und sich so die chemische Zusammensetzung des Porenwassers verändert. CARIGNAN (1984b) verwendete stattdessen biologisch inerte Dialysemembranen aus Polysulfon (z. B. Gelman HT-450). Hierzu schreiben BRANDL & HANSELMANN (1991), dass diese einen hohen Anteil von säurelöslichen Verunreinigungen wie Bor, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Silizium und Schwefel, die aus dem Herstellungsprozess stammen, enthalten. Diese Stoffe können die nähere Umgebung des Peepers beeinflussen und so die Porenwasserzusammensetzung verändern. BRANDL & HANSELMANN (1991) reinigen die Membranen deshalb vor dem Einsatz im Gewässer mit 10^{-4} M HCl. Allerdings dürften die Konzentrationen der vorgenannten Ionen in eutrophen Gewässern im Bereich der Sediment-Wasser-Grenze in der Regel so hoch sein, dass ein derartiger Reinigungsschritt nicht erforderlich ist. Polysulfonmembranen gibt es im Handel unter anderem mit den Porendurchmessern 0,2 und 0,45 µm. Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Folie HT-Tuffryn 200® von Fa. Pall® Gelman Laboratory (www.pall.com) verwendet.

Vorbereitung. In der Regel werden die Peeperkammern zunächst mit destilliertem sauerstofffreien Wasser gefüllt und blasenfrei mit der Dialysefolie abgedeckt, bevor die Deckplatte aufgeschraubt wird (HESSLEIN 1976). Bis zur Exposition wird der Peeper in sauerstofffreiem Wasser aufbewahrt. HESSLEIN (1976) schlägt entgastes destilliertes Wasser vor. Andere Forscher benutzen mit Stickstoff begastes Wasser (z. B. CARIGNAN 1984a, ADAMS 1991). Die anfängliche Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff beeinflusst vor allem bei oligotrophen Gewässern die Probenzusammensetzung erheblich, während sich bei eutrophen Gewässern rasch reduzierende Bedingungen einstellen (CARIGNAN 1984a). Nach CARIGNAN (1984a) kann sogar im Plexiglas enthaltener Sauerstoff zu Eisenausfällungen führen. Er empfiehlt deshalb, Peeper grundsätzlich während Zeiten der Nichtbenutzung in einer N₂-Atmosphäre aufzubewahren. Der Peeper wird vor Ort in ein Gestell eingebaut und mit einem Seil auf den Seegrund heruntergelassen, wo das Gestell auf dem Sediment aufliegt und so die richtige Eindringtiefe des Peepers sicherstellt. Alternativ können Peeper auch von Tauchern exponiert werden.

Expositionsdauer. Einerseits sollte die Inkubationszeit möglichst kurz sein, damit es zu keinem Bewuchs auf der Membran kommt. Andererseits muss sie ausreichend lang gewählt werden, damit sich zwischen den Konzentrationen auf beiden Seiten der Membran ein dynamisches Gleichgewicht einstellen kann (BRANDL & HANSELMANN 1991). Die dazu notwendige Zeit ist abhängig von der Temperatur, der Geometrie der Probenkammern, der Porosität und der Dicke der Membran, der Porosität des Sedimentes, der De- und Adsorptionskapazität des Sedimentes und der chemischen Zusammensetzung des Porenwassers (ENELL & LÖFGREN 1988, BRANDL & HANSELMANN 1991).

Die Diffusion durch die Dialysemembran ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, da sie wesentlich langsamer erfolgt, als die Diffusion im Porenwasser und in den Peeperkammern (BRANDL & HANSELMANN 1991). Nach BRANDL & HANSELMANN (1991) gilt für die Expositionszeit Gleichung 11:

$$t = \frac{V}{A} \ln \frac{1}{k^M_i \frac{C_0}{C_0 + C_i}} \quad (11)$$

mit	t	Inkubationszeit[s]
	V	Volumen der Peeperkammer [cm ³]
	A	Membranbedeckte Austauschfläche der Peeperkammer [cm ²]
	k ^M _i	Permeationsgeschwindigkeit einer bestimmten chemischen Spezies i durch die Membran M [cm s ⁻¹]
	C _i	Zielkonzentration der interessierenden chemischen Spezies i in der Peeperkammer [mol cm ⁻³]
	C ₀	Konzentration der betrachteten chemischen Spezies i im Porenwasser vor der Membran [mol cm ⁻³]

Voraussetzung dabei ist, dass sich C₀ während der Inkubationszeit nicht ändert. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn C_i = C₀ ist. Die dazu notwendige Zeit ist unendlich groß. In der Praxis dürfte es in den meisten Fällen ausreichen, wenn C_i 95 % von C₀ erreicht hat. Die von der Geometrie des Peepers abhängigen Größen V und A sind bekannt. Um die erforderliche Inkubationszeit zu berechnen, muss zunächst noch die Permeationsgeschwindigkeit k^M_i für die verschiedenen Ionen experimentell ermittelt werden (BRANDL & HANSELMANN 1991). Sie ist abhängig vom Membrantyp, vom Ion und von der Temperatur. Dabei ist zu beachten, dass die langsamste Spezies von Hauptionen und Messgrößen die tatsächliche Inkubationszeit bestimmt. Auch wenn das langsamste Ion eine Hauptspezies der Lösung ist, die nicht gemessen wird, ist seine Permeationsgeschwindigkeit für andere Ionen geschwindigkeitsbestimmend, denn die Ladungsneutralität im Inneren der Dialysekammern beeinflusst die Konzentrationen der anderen Ionen.

Ein Beispiel: Für eine Cellulosemembran bestimmten BRANDL & HANSELMANN (1991) bei 5 °C eine Permeationsgeschwindigkeit von 0,0136 cm h⁻¹ für SO₄²⁻, 0,128 cm h⁻¹ für Ca²⁺, 0,057 cm h⁻¹ für Fe²⁺ und 0,259 cm h⁻¹ für Na⁺. Dies sind die Hauptionen der Messlösung. Fe²⁺ ist die

interessierende Messgröße. Zur Berechnung muss jedoch Sulfat verwendet werden, weil seine Permeationsgeschwindigkeit deutlich langsamer als die von Fe^{2+} ist. Damit berechnet sich für den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Peeper mit einem Kammervolumen von $5,6 \text{ cm}^3$ und einer Fläche von $3,6 \text{ cm}^2$ eine notwendige Inkubationszeit von 14,3 d für eine 95%ige Gleichgewichtseinstellung. In der Lösung in-situ liegen jedoch nicht nur die reinen Ionen vor, sondern in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der Lösung auch Ionenpaarkomplexe, die wiederum andere Permeationsgeschwindigkeiten als die Einzelionen haben. Auch dies ist bei der Berechnung der Expositionszeiten zu berücksichtigen, beispielsweise durch geochemische Speziationsrechnungen.

Häufig wird auf eine rechnerische Bestimmung der Permeationsgeschwindigkeit auf der Grundlage von Labormessungen verzichtet. Stattdessen werden Erfahrungswerte herangezogen. Nach ADAMS (1991) variieren übliche Expositionszeiten von 6 Tagen bis 1 Monat. Nach ENELL & LÖFGREN (1988) stellt sich ein Diffusionsgleichgewicht zwischen Porenwasser und destilliertem Wasser im Peeper nach einer Inkubationszeit von 2 bis 10 Tagen ein. CARIGNAN (1984a) schlägt je nach Wassertemperatur 15 Tage bei 20 - 25 °C warmem und 20 Tage bei 4 - 6 °C kaltem Wasser vor. HESSLEIN (1976) ließ die Peeper 1 Woche im Sediment. Bei diesen Angaben ist zu berücksichtigen, dass die erforderlichen Expositionszeiten von der Bauform des Peepers und der verwendeten Membran abhängen. Im Rahmen dieser Dissertation wurden Expositionszeiten von 14 Tagen, in Ausnahmefällen auch länger, verwendet.

Um nach der Entnahme eines Peepers zu prüfen, ob die Inkubationszeit ausgereicht hat, können Ionen wie Cl^- oder Na^+ , für die es im Seesediment gewöhnlich weder Quellen noch Senken gibt, quasi als interner Standard herangezogen werden. Wenn sich in allen Tiefen annähernd gleiche Konzentrationen dieser Ionen eingestellt haben, weist dies darauf hin, dass die Gleichgewichtseinstellung abgeschlossen ist. Allerdings ist dies nur eine notwendige und keine hinreichende Bedingung.

HESSLEIN (1976) schreibt, dass die von ihm verwendete Expositionszeit von einer Woche länger gewählt worden sei als zur reinen Gleichgewichtseinstellung erforderlich. Die Konzentrationen gelöster Inhaltsstoffe im Porenwasser, das sich unmittelbar vor der Peepermembran befindet, werden aufgrund des Fluxes in den Peeper verdünnt. Um zu gewährleisten, dass der Verlust durch den Flux aus umgebenden Kompartimenten und die Nachlieferung der Sedimentmatrix (Pufferung) aufgefüllt wird, ist diese zusätzliche Zeit notwendig (HARPER et al. 1997). Falls Substanzen schnell aus dem Sediment freigesetzt werden, wird die Konzentrationsverringerung klein ausfallen und sich rasch wieder das ursprüngliche Gleichgewicht einstellen (HESSLEIN 1976). Eine längere Exposition, als aufgrund der Diffusionsgeschwindigkeit notwendig, hat außerdem den Vorteil, dass sich Störungen des Sedimentmilieus, die durch das Einsetzen des Peepers entstanden sind, wieder ausgleichen können. Beispielsweise wird durch das Einsetzen des Peepers etwas Sediment und Porenwasser mit dem Peeper nach unten in tiefere Schichten mit anderem Milieu verschoben. Außerdem wird trotz der ergriffenen Vorsichtsmaßnahmen meist etwas Sauerstoff in das Sediment eingetragen.

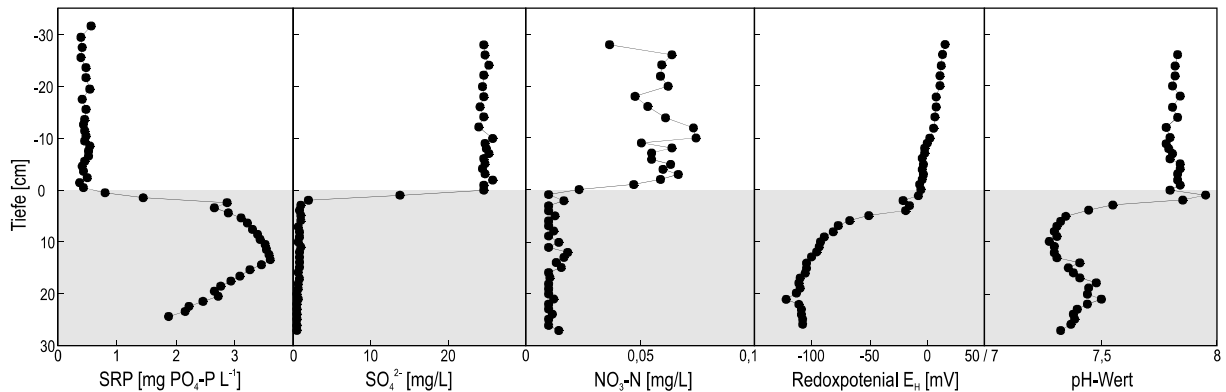


Abb. 16. SRP-, SO_4^{2-} -, $\text{NO}_3\text{-N}$ -, Redox- und pH-Porenwasserprofile des Müllroser Sees gemessen am 17.08.99 mit einem Dialyse-Porenwassersammler.

Beprobung. Nach der Entnahme des Peepers aus dem Sediment wird die Dialysemembran mit einer Spritze oder Pipette zerstoßen, die Probenlösung entnommen, in Gefäße abgefüllt und je nach Parameter durch Ansäuern, Kühlen oder Tiefkühlen bis zur Analyse konserviert (HESSLEIN 1976, ADAMS 1991). Die Zeitspanne von der Entnahme des Samplers aus dem Sediment bis zur Konservierung der Proben sollte kurz sein, damit sich die Proben in dieser Zeit möglichst wenig verändern. Während der Peeper geborgen wird, hat die Dialysemembran Kontakt zum Freiwasser, und es kommt zu Austauschprozessen und Konzentrationsverschiebungen. Ein Sauerstoffzutritt durch die Dialysemembran oder bei einem der nachfolgenden Arbeitsschritte kann durch Ausfällungen zu Konzentrationsänderungen führen. So arbeiten manche Autoren unter einer Stickstoffatmosphäre (ADAMS 1991). HESSLEIN (1976) verwendete heliumgefüllte Probenahmegefäße. BRANDL & HANSELMANN (1991) schlagen vor, quantitative Informationen über die Veränderungen der Proben in der Zeitspanne der Entnahme des Samplers bis zur Konservierung der Proben zu sammeln, um die Zu- und Abnahmen der Konzentrationen rechnerisch korrigieren zu können. Andere Autoren (z. B. CARIGNAN 1984a, ADAMS 1991) empfehlen, die gesamte Probenahme innerhalb von 5 Minuten abzuschließen, was jedoch bei Peepers mit vielen Kammern kaum möglich ist. Dagegen wickelten BRANDL & HANSELMANN (1991) die Peeper nach der Entnahme in Saran[®]-Folie, die den Sauerstoffzutritt verhindert, und führen die Beprobung innerhalb von 60 Minuten nach der Entnahme durch. Druck- und Temperaturänderungen nach der Bergung des Peepers können ebenfalls zu Veränderungen der Proben führen. Abbildung 16 enthält beispielhaft SRP-, SO_4^{2-} -, $\text{NO}_3\text{-N}$ -, Redox- und pH-Porenwasserprofile des Müllroser Sees, die mit einem Peeper ermittelt wurden.

Vorteile. Hauptvorteil von Dialyse-Porenwasser-Sammlern ist, dass die Gewinnung des Porenwassers in-situ erfolgt und damit im Vergleich zur Druckfiltration und Zentrifugation Störungen der Porenwasserzusammensetzung aufgrund von Oxidation, Temperatur- und Druckänderungen entfallen (ENELL & LÖFGREN 1988, ADAMS 1991). Mit der Peepertechnik lässt sich eine hohe Auflösung erzielen (HESSLEIN 1976). Sie ist wenig zeitintensiv, stellt keine hohen Ansprüche an die notwendige Ausrüstung und ihre Einfachheit garantiert maximale Reproduzierbarkeit (CARIGNAN 1984a). Nach BRANDL & HANSELMANN (1991) sind Peeper für mikrobiolo-

gische und geochemische Fragestellungen die am besten geeignete Methode zur Bestimmung von Porenwasserkonzentrationen.

Nachteile: CARIGNAN (1984a) weist in seiner Arbeit auf zahlreiche potentielle Fehlerquellen in der Probenahmetechnik hin: Membrantyp, Material für die Konstruktion des Peepers, chemischer Zustand des Füllungswassers, grundsätzlicher Aufbau des Peepers, Auswahl angemessener Gleichgewichtszeiten. Er meint, dass wenige Forscher die Eignung ihrer speziellen Kombination von Design und Probenahmetechnik für ihr Anwendungsfeld belegen. Mit Peepern ermittelte Porenwasserprofile stellen keine wirkliche Momentaufnahme dar. Deshalb sind sie nach BRANDL & HANSELMANN (1991) nur auf Systeme anwendbar, deren Stationärzustand sich im Verlauf der Messung nicht verändert. Sobald im umgebenden Porenwasser ein neues Milieu vorliegt, werden die Lösungen in den Peeperkammern diesem neuen Gleichgewichtszustand entgegenstreben. Die Proben spiegeln daher eher die Porenwasserzusammensetzung am Ende der Exposition des Peepers wider als am Anfang, wobei frühere Zustände noch als „Schatten“ in den Konzentrationen erkennbar bleiben. Grundsätzliche Probleme der Flux-Bestimmungen über Porenwassergradienten wurden am Anfang des Kapitels 4.2 bereits beschrieben.

Gelsammler. Eine Sonderform von Dialyse-Sammlern sind Gelsammler (REEBURGH & ERICKSON 1982, DAVISON et al. 1991, KROM et al. 1994). Dabei werden die Konzentrationsgradienten der gelösten Ionen nicht in Kammern mit destilliertem Wasser, sondern in einem dünnen (meist 0,1 bis 1 mm dicken) kontinuierlichen wasserhaltigen Gelfilm beispielsweise aus Polyacrylamid abgebildet (z. B. REEBURGH & ERICKSON 1982, KROM et al. 1994). Vor dem Gel wird wie im konventionellen Peeper eine Dialysemembran oder ein Filter eingesetzt. Allerdings aus anderem Grund als bei Peepern nach HESSLEIN (1976). Es soll verhindert werden, dass sich partikuläres Material auf der Geloberfläche ablagert (DAVISON et al. 1994). Auch der Gelsammler wird wie ein herkömmlicher Peeper vor dem Einsatz im Gewässer mit Stickstoff begast (z. B. KROM et al. 1994). Es werden zwei verschiedene Techniken unterschieden: DET (diffusional equilibration in thin films) (DAVISON et al. 1991) und DGT (diffusive gradients in thin films) (DAVISON & ZHANG 1994). Bei der DET-Technik wird der Gelsammler so lange im Gewässer exponiert, bis sich ein Gleichgewicht zwischen dem umgebenden Porenwasser und dem Probenahmemedium eingestellt hat (DAVISON et al. 1991). Bei der DGT-Technik befindet sich hinter der Gelschicht ein Bindemittel, dass den zu messenden Bestandteil irreversibel bindet (DAVISON & ZHANG 1994). DAVISON & ZHANG (1994) verwenden für Metalle ein chelatkomplexbildendes Harz (Chelex 100); REEBURGH & ERICKSON (1982) verwenden Bleiacetat für Sulfid. Es wird keine Gleichgewichtseinstellung zwischen Porenwasser und Probenahmemedium angestrebt, sondern die Porenwasserkonzentration wird aus dem mittleren Flux in die bindende Schicht während der Exposition berechnet (DAVISON et al. 1997). Im Gegensatz zur DET-Technik kommt es bei der DGT-Technik sehr genau auf die richtige Expositionszeit an, da bei zu langer Exposition alle Bindungsplätze vorzeitig belegt sind und keine weitere Stoffaufnahme möglich ist (REEBURGH & ERICKSON 1982). Wie in der Fotografie liegt ein optimales Bild in der Mitte zwischen „Über- und Unterbelichtung“. Bei geringen Konzentrationen lässt sich mit der

DGT-Technik durch verlängerte Expositionszeiten die für die Messung erforderliche Anreicherung erzielen.

Nach der Exposition im Gewässer wird die Gelschicht entweder mit einer abtastenden Strahltechnik als Ganzes gemessen oder das Gel wird in Schichten geschnitten, die Inhaltsstoffe werden in Lösung gebracht und die Konzentrationen der gewünschten Parameter werden analytisch bestimmt. Beim Schneiden des Gels beträgt die maximale Auflösung etwa 1 mm (HARPER et al. 1997). Die zu analysierenden Ionen werden zunächst aus einem definierten Gelvolumen in ein definiertes Volumen Elutionsmittel überführt. Mobile Ionen werden durch erneute Gleichgewichtseinstellung mit destilliertem Wasser eluiert, für im Gel immobilisierte Ionen wird Säure verwendet (z. B. KROM et al. 1994, HARPER et al. 1997). Höhere Auflösungen von bis zu 100 µm lassen sich mit abtastenden Strahltechniken erreichen (HARPER et al. 1997). Dazu sind bei der DET-Technik die zu analysierenden Ionen zunächst möglichst schnell nach der Entnahme zu immobilisieren. Beispielsweise beschreiben DAVISON et al. (1994), dass sie Fe^{2+} und Mn^{2+} durch Eintauchen des Gelsammlers in NaOH oxidieren, als dreiwertige Hydroxide fällen und so immobilisieren. Bei der DGT-Technik liegen die Ionen bereits immobilisiert vor. DAVISON et al. (1994) nutzen die protoneninduzierte Röntgenemissionsspektrometrie (PIXE - proton-induced X-ray emission) als abtastende Strahltechnik. Dabei wird die charakteristische Röntgenstrahlung erfasst, die nach dem Herausschießen von Elektronen innerer Schalen durch den Energieniveauechsel von Elektronen äußerer auf innere Schalen entsteht. PIXE ist nur für Elemente mit größerer Ordnungszahl als Natrium geeignet (DAVISON et al. 1994). Für leichte Elemente kann die Rutherford-Rückstreuungsspektrometrie (RBS - Rutherford backscattering) verwendet werden. Dabei wird der Energieverlust von Protonen nach elastischer Kollision mit Atomkernen gemessen (DAVISON et al. 1994). Eine bildschaffende halbquantitative Bestimmungsmethode für Sulfid wurde von REEBURGH & ERICKSON (1982) entwickelt. Dabei reagiert das als Bindemittel enthaltene Bleiacetat mit Sulfid zu schwarzem Bleisulfid. Je nach Höhe der Sulfidkonzentration fällt die auftretende Schwarzfärbung intensiver oder weniger intensiv aus. Gelsammler wurden in den vergangenen Jahren für eine Vielzahl von Ionen eingesetzt: Sulfid (REEBURGH & ERICKSON 1982), Chlorid, Nitrat, Sulfat, Ammonium (KROM et al. 1994), Eisen, Mangan (DAVISON et al. 1994), Zink, Arsen (DAVISON et al. 1997), Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium (FONES et al. 1998). DGT-Techniken für Phosphat und Cäsium sind in Entwicklung (DAVISON et al. 1997).

Vorteile. Ein Vorteil der Gelsammler sind die kurzen Expositionszeiten, die je nach Schichtdicke des Gels und verwendeter Technik (DET oder DGT) zwischen einigen Minuten (DAVISON et al. 1994) und wenigen Stunden (z. B. KROM et al. 1994) liegen. Außerdem lässt sich mit Gelsammlern eine hohe räumliche Auflösung von 1 mm (Schneidetechnik) bis 100 µm (Strahltechnik) erzielen. Dies ist wichtig, weil jede Struktur in der Größe oder kleiner als die Auflösung des Peepers bei den Untersuchungen verloren geht (HARPER et al. 1997). Bei einer Auflösung von 1 cm, wie in der herkömmlichen Peepertechnik üblich, bleiben Prozesse an der unmittelbaren Sediment-Wasser-Grenze verdeckt und Fluxschätzungen können fehlerhaft sein (FONES et al. 1998, URBAN et al. 1997).

Nachteile. Ein Nachteil der Methode ist, dass es eine vertikale Diffusion im Gel gibt, die bei diskontinuierlichen Kammern nicht auftreten kann. Diese vertikale Diffusion im Gel führt sowohl während der Gleichgewichtseinstellung als auch in der Zeit von der Entnahme des Gelsammlers bis zur Fixierung der Ionen bzw. bis zum Schneiden des Gels zu einer Verwischung der Gradienten (z. B. KROM et al. 1994, HARPER et al. 1997). Deshalb sollte der Gelsammler möglichst rasch nach der Entnahme fixiert bzw. geschnitten werden. DAVISON et al. (1994) empfehlen 20 Sekunden. DAVISON et al. (1994) und HARPER et al. (1997) schlagen vor, gelgefüllte Kammern zu verwenden, um das Problem der Diffusion im Gel zu reduzieren und gleichzeitig die Vorteile, die eine abtastende Strahltechnik mit sich bringt, zu nutzen. Die DGT-Technik ist nur anwendbar, wenn es eine schnelle Nachlieferung des Messions aus der Festphase gibt (FONES et al. 1998) und nur für Ionen, für die es ein geeignetes Bindemittel gibt.

4.2.5 Fluxberechnungen

Konzentrationsgradienten im Sediment und an der Sediment-Wasser-Grenze können dazu genutzt werden, den Flux zwischen zwei Punkten nach dem ersten Fick'schen Gesetz (Gleichung 12) zu berechnen (BERNER 1980). Voraussetzung hierfür ist, dass sich das System in einem Stationärzustand befindet und die molekulare Diffusion der Haupttransportmechanismus ist. Weitere Transportmechanismen wie Bioirrigation, Bioturbation, Strömungen und Ausgasungen führen grundsätzlich zu einer Erhöhung des Fluxes (ENELL & LÖFGREN 1988), so dass der auf der Grundlage der molekularen Diffusion berechnete Flux das Minimum der P-Freisetzung darstellt (BERNER 1980). Die mit entsprechenden Methoden gemessenen und berechneten Freisetzungsraten dürften also die tatsächlichen Freisetzungsraten in der Regel unterschätzen.

$$J_i = \frac{n}{\Theta^2} D_i \frac{dC_i}{dz} \quad (12)$$

mit J_i Diffusionsflux des Ions i [$\mu\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]
 n Porosität [dimensionslos]
 Θ Tortuosität [dimensionslos]
 D_i molekularer Diffusionskoeffizient des Ions i [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
 dC_i/dz Konzentrationsgradient des Ions i [$\mu\text{mol cm}^{-4}$]

Die Berechnung der Porosität n wurde bereits im Kap. 3.1.3 beschrieben (Gleichung 2). Für die Bestimmung der Tortuosität Θ kann Gleichung 13 nach BOUDREAU (1996) verwendet werden:

$$\Theta = \sqrt{1 + \ln(n^2)} \quad (13)$$

Bei der Fluxberechnung von mehrwertigen Ionen wie Phosphat muss auch der pH-Wert berücksichtigt werden, da für die verschiedenen Dissoziationsstufen der Phosphorsäure (H_3PO_4) unterschiedliche molekulare Diffusionskoeffizienten gelten. Zu diesem Zweck muss in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert der Protolysengrad α für die verschiedenen Disso-

Tabelle 5. Molekulare Diffusionskoeffizienten [$10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$] ausgewählter Ionen bei 25 °C (LI & GREGORY 1974).

H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	HSO_4^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	Fe^{2+}	Mn^{2+}
8,46	7,34	6,12	13,3	10,7	19,8	7,19	6,88

zationsstufen (z. B. nach STUMM & MORGAN 1996) berechnet werden. Genau genommen ist auch diese Einteilung in die verschiedenen P-Spezies (H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) vereinfachend, da Phosphat in Form von weiteren Spezies (z. B. MgPO_4^- , CaPO_4^- , $[\text{MgHPO}_4]^0$, $[\text{CaHPO}_4]^0$) vorliegen kann. Die Verteilung der Spezies kann durch geochemische Speziationsberechnungen ermittelt werden. Für die Berechnung von Fluxraten auf der Grundlage von Konzentrationsmessungen kann jedoch auf dieses aufwendige Verfahren verzichtet werden, da die Ermittlung der pH-abhängigen Dissoziationsstufen als vereinfachtes Vorgehen angesichts anderer Fehlerquellen hinreichend genau sein dürfte.

Ausgewählte molekulare Diffusionskoeffizienten für 25 °C sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Sie lassen sich experimentell ermitteln wie von LI & GREGORY (1974) beschrieben. Mit der Stokes-Einstein-Beziehung (Gleichung 14) können die Diffusionskoeffizienten $D_{i,25^\circ\text{C}}$ in den Diffusionskoeffizienten D_i für die Temperatur an der Sediment-Wasser-Grenze umgerechnet werden:

$$D_i = D_{i,25^\circ\text{C}} \cdot \frac{v_{25^\circ\text{C}} \cdot T}{v_T \cdot 298,15 \text{ K}} \quad (14)$$

- mit
- T Temperatur an der Sediment-Wasser-Grenze [K]
 - $D_{i,25^\circ\text{C}}$ molekularer Diffusionskoeffizient des Ions i bei 25 °C [$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$] (Tabelle 5)
 - $v_{25^\circ\text{C}}$ dynamische Viskosität von Wasser bei 25 °C ($0,8903 \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (RAMSING & GUNDERSEN 2001)
 - v_T dynamische Viskosität von Wasser bei Temperatur T [$\text{g m}^{-1} \text{ s}^{-1}$] (nach RAMSING & GUNDERSEN 2001)

Tabelle 6 zeigt beispielhaft für einige Gewässer die im Rahmen dieser Dissertation erhobenen P-Freisetzungsraten. Sie liegen bei eutrophen Gewässern im Sommer meist zwischen 2 und 20 $\text{mg P m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, im Winter zwischen 0,2 und 2 $\text{mg P m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

4.2.6 Umsatzraten

Der P-Umsatz ist die Differenz zwischen allen P-Quellen, die die SRP-Konzentrationen im Porenwasser erhöhen, und allen P-Senken, die die SRP-Konzentration im Porenwasser reduzieren. Transportprozesse zählen nicht zum P-Umsatz. Zu den P-Quellen gehören Mineralisation und Desorption, zu den P-Senken zählen Sorption und Einbau in Biomasse (Inkorporation). Auch die Stoffumsatzraten können nur unter der Bedingung, dass sich das System zum Untersuchungszeitpunkt in einem Stationärzustand befindet, berechnet werden.

Tabelle 6. P-Freisetzungsraten verschiedener Gewässer berechnet auf der Grundlage von SRP-Porenwassergradienten an der Sediment-Wasser-Grenze.

See	Stelle	Entnahme- datum	Wasser- tiefe [m]	P-Freiset- zungsrate [mg P m⁻² d⁻¹]
Auensee	Au1 (tiefster Bereich)	24.08.99	7,2	2
	Au 2 (Seemitte)	24.08.99	3,6	9,2
Barleber See	Ba 1 (tiefster Bereich)	19.04.99	9,5	0,2
	Ba 1 (tiefster Bereich)	19.07.00	9,1	1,6
Golpa IV	Gol 1 (tiefster Bereich)	21.09.99	6	18,4
Plötzensee	Pl 1 (tiefster Bereich ¹)	27.07.99	6,4	0,9
Burgsee	Bu 1 (monimolimnisches Sediment)	30.03.99	24	6,2
	Bu 2 (epilimnisches Sediment)	30.03.99	3,3	1,3
	Bu 1 (monimolimnisches Sediment)	02.06.99	24	1,9
	Bu 2 (monimolimnisches Sediment)	02.06.99	3,3	0,9
	Bu 3 (hypolimnisches Sediment)	02.06.99	13,5	5,9
	Bu 2 (monimolimnisches Sediment)	15.09.99	2,9	2
	Bu 3 (hypolimnisches Sediment)	15.09.99	13,5	8
Süßer See	Sü 1 (tiefster Bereich ²)	20.07.99	7,3	16,2
	Sü 2 (Bucht Aseleben)	20.07.99	6	10
	Sü 1 (tiefster Bereich ²)	18.07.00	7,5	18,5
Rudower See	Ru 1 (nördöstliches Seehälfte)	20.04.99	4,5	0,04
	Ru 2 (südwestliches Seehälfte)	20.04.99	3,9	0,3
	Ru 1 (nördöstliches Seehälfte)	16.07.00	5,1	0,6
	Ru 2 (südwestliches Seehälfte)	16.07.00	4,2	2,4
Müllroser See	Stelle 1 (tiefster Bereich ³)	23.03.99	6,8	0,6
	Stelle 2 (Seemitte)	23.03.99	5,5	0,02
	Stelle 3 (nördliche Seehälfte)	23.03.99	6,8	0,2
	Stelle 2 (Seemitte)	21.04.99	5	0,02
	Stelle 1 (tiefster Bereich ³)	17.08.99	7,1	4,2
	Stelle 2 (nördliche Seehälfte)	17.08.99	5,2	6,9
	Stelle 3 (Seemitte)	17.08.99	5,9	6,1

¹am Süden des Sees,² in der Nähe des Seglerhafens,³ in der Nähe der Insel.

Die erste Ableitung des Konzentrationsgradienten ist der Flux; die zweite Ableitung des Konzentrationsgradienten ist der Stoffumsatz. Da sich beim Ableiten leichte Unregelmäßigkeiten der Kurven, die auf Messungenauigkeiten beruhen, verstärken, ist es sinnvoll, die Kurven zunächst zu glätten. Zur Berechnung der Umsatzraten kann das Programm Profile V

1.0 von BERG et al. (1998) eingesetzt werden. Es sucht im ersten Schritt die kleinste Anzahl von gleichgroßen Zonen mit dazugehörigen Umsatzraten, die das gemessene Profil gut beschreiben. Im zweiten Schritt werden benachbarte Zonen mit ähnlichen Umsatzraten zusammengefasst, wenn dies ohne einen Qualitätsverlust der Anpassung möglich ist. Das Programm berücksichtigt molekulare Diffusion, Bioturbation und Bioirrigation. Abbildung 3 im Anhang 3 enthält ein Beispiel für eine derartige Bestimmung von Umsatzraten. Dabei wurden der biologische Diffusionskoeffizient D_B und der Irrigation-Koeffizient α gleich 0 gesetzt, da im Sediment des Auensees an beiden Messpunkten kein Makrozoobenthos gefunden wurde. Die mit dem Programm für die Sediment-Wasser-Grenze ermittelten Konzentrationsgradienten können auch für die Fluxraten zugrunde gelegt werden, da in den so berechneten Profilen zufällige Schwankungen durch Glättung eliminiert sind.

4.3 Räumliche und zeitliche Heterogenität

In der Limnologie ist es seit langem bekannt und gilt als allgemein akzeptiert, dass es in Seesedimenten sowohl eine zeitliche (z. B. ENELL & LÖFGREN 1988) als auch eine großräumige Heterogenität (z. B. SIEBERS 1985) der SRP-Porenwasserkonzentrationen und P-Freisetzungsraten gibt. Auch wenn die Existenz einer kleinräumigen SRP-Variabilität immer wieder vermutet wurde (EMERY & RITTENBERG 1952), wurde sie in limnologischen Untersuchungen regelmäßig negiert. Aus Kosten- und Zeitgründen wurden in der überwiegenden Mehrzahl limnologischer Untersuchungen einzelne Messungen von Porenwassergradienten genutzt, um Freisetzungsraten für den gesamten See zu ermitteln (BERNER 1980, Anhang 2). Um die kleinräumige Variabilität der SRP-Porenwasserkonzentrationen zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Dissertation ein neuartiger Peeper entwickelt, der 2280 Einzelkammern enthält und die kleinräumige 2-dimensionale Verteilung der SRP-Porenwasserkonzentrationen mit einer räumlichen Auflösung von 9 mm liefert (Anhang 2). Dabei zeigte sich, dass die in der gleichen Schicht gemessenen Konzentrationen und die aus den Konzentrationsgradienten für die Sediment-Wasser-Grenze berechneten Fluxe im Abstand weniger Zentimeter um mehr als eine Zehnerpotenz variieren können. Daher sind einzelne Porenwassergradienten oft nicht repräsentativ. Es gibt in den untersuchten Sedimenten kleinräumige Nischen erhöhter P-Freisetzung. In allen untersuchten Fällen war die horizontale Variabilität an der unmittelbaren Sediment-Wasser-Grenze am größten und nahm dann mit der Sedimenttiefe deutlich ab. Die kleinräumige Variabilität wird in erster Linie durch biologische Aktivität verursacht. Sie ist daher in tiefen, eutrophen, mono- und dimiktischen Seen geringer, weil die biologische Aktivität im Sediment im anoxischen Hypolimnion kleiner ist als im Sediment in flachen, eutrophen, polymiktischen Seen mit guter Sauerstoffversorgung. Im Detail ist diese Untersuchung der kleinräumigen Heterogenität im Anhang 2 dargestellt.

Für eindimensionale Porenwasseruntersuchungen bedeutet dies: Die Verlässlichkeit von Freisetzungsraten ist gering, falls nur ein einzelner SRP-Porenwassergradient zugrunde gelegt wurde. Die ermittelten P-Freisetzungsraten bewegen sich im Spannungsfeld zwischen Zu-

verlässigkeit der Untersuchungen einerseits und Zeitaufwand und Kosten andererseits. Auch zeitliche Variabilitäten können nur interpretiert werden, wenn die räumliche Variabilität bekannt ist. Andernfalls würden zufällige kleinräumliche Variabilitäten als zeitliche Variabilitäten interpretiert werden. Steile Gradienten an der unmittelbaren Sediment-Wasser-Grenze gehen bei der Verwendung herkömmlicher Peeper nach HESSLEIN (1976) leicht verloren, weil aufgrund topografischer Unebenheiten der Sedimentoberfläche Porenwasser verschieden tiefer Sedimentschichten gemittelt wird. Außerdem sind eindimensionale Peeper aufgrund dieser Mischung für Prozessstudien nur bedingt geeignet. Sie können zu falschen Schlussfolgerungen führen, denn Ionen, die ausschließlich in verschiedenen räumlichen Mikronischen auftreten, diffundieren an zwei verschiedenen Stellen in die gleiche Peeperkammer und werden bei der Entleerung der Kammer gemischt (LUTHER et al. 1998).

4.4 Schlussfolgerungen

Aus den vorangegangenen Ausführungen wird deutlich, dass mit allen Methoden zur Bestimmung der P-Freisetzungsraten Probleme und Fehlerquellen verbunden sind. Daher erscheint es sinnvoll, die P-Freisetzungsraten nach Möglichkeit mit mindestens zwei verschiedenen Methoden zu messen und die möglichen Fehlerquellen bei der Interpretation der berechneten P-Freisetzungsraten zu berücksichtigen. Als Beispiel sei hier die Anhang 3 genannt: Im Auensee unterschieden sich die aus dem SRP-Gradienten berechnete P-Freisetzungsraten und die aus der hypolimnischen P-Akkumulation berechnete P-Freisetzungsraten um eine Größenordnung. Wie im Kap. 4.2 des Anhanges 3 ausgeführt, führen neben anderen Gründen vor allem die sommerliche P-Anreicherung im Hypolimnion und die P-Abgabe während der Sedimentation dazu, dass die aus dem Porenwassergradienten abgeleitete P-Freisetzungsraten viel zu klein ist. Daher wurde im Anhang 3 für die weiteren Überlegungen nur die aus der hypolimnischen P-Akkumulation berechnete Rate verwendet.

AUER et al. (1993) fanden am Onondaga Lake eine gute Übereinstimmung zwischen P-Freisetzungsraten, die im Labor in Säulenversuchen gemessen wurden, und den aus der hypolimnischen P-Akkumulation abgeleiteten Raten. SØNDERGAARD (1989) berichtet, dass für Lake Søbygaard die Größenordnung von P-Freisetzungsraten, die in Säulenversuchen gemessen wurden, gut mit den in Felduntersuchungen ermittelten Raten übereinstimmen. Für den Stechlinsee stellten GONSIORCZYK et al. (2001) die mit vier verschiedenen Methoden berechneten P-Freisetzungsraten (SRP-Gradient an der Sediment-Wasser-Grenze, hypolimnische P-Akkumulation, Differenz zwischen Brutto- und Nettosedimentation und Gradient der labilen P-Spezies) gegenüber. Sie unterschieden sich um den Faktor 5. Am Arendsee waren die über die hypolimnische P-Akkumulation gemessenen Freisetzungsraten 2 bis 3 mal größer als die über Porenwasser-Sammler gemessenen Raten (HUPFER et al. 1997b). Die Autoren führen dies auf die unzureichende Auflösung (1 cm) der Porenwasser-Sammler zurück. Im Gegensatz dazu waren die über die hypolimnische P-Akkumulation berechneten Freisetzungsraten in verschiedenen bayrischen Kleinseen meist mindestens um den Faktor 2 kleiner als die

über Porenwasser-Sammler berechneten Raten (BLfW 2001). Als Ursachen werden ein kurzgeschlossener P-Kreislauf mit Ausfällungen unmittelbar über der Sediment-Wasser-Grenze und P-Verluste aus dem Hypolimnion ins Epilimnion genannt.

5 Synopsis

In der **Einleitung** wird beschrieben, dass die Eutrophierung zu den am weitest verbreiteten Gewässerproblemen globalen Ausmaßes gehört. Die Hauptursache der Eutrophierung ist in den meisten Fällen die externe P-Last. In der Regel ist es sinnvoll, zunächst diese Quelle durch Sanierungsmaßnahmen im Einzugsgebiet zu reduzieren. Allerdings führen derartige Lastsenkungen häufig nicht oder nicht innerhalb weniger Jahre zu der erwünschten Verbesserung der Wasserqualität. Zumindest ein Teil des über Jahrzehnte in das Ökosystem See eingetragenen Phosphors wird als interne P-Last aus den Sedimenten zurückgelöst und kann so die Senkung der externen Last für eine bestimmte Zeit kompensieren. Um den P-Kreislauf im See zu unterbrechen, werden zusätzlich, teilweise auch alternativ zu den externen Maßnahmen, seeinterne Maßnahmen durchgeführt.

Wie im **Anhang 1** dargestellt, misslingen seeinterne Maßnahmen häufig. Eine Ursache dafür ist das Fehlen ausreichender Vor-, Begleit- und Nachuntersuchungen, auf die aus Zeit- oder Kostengründen verzichtet wird. Im Gegensatz zu dieser vermeintlichen Kosteneinsparung zeigt die im Anhang 1 beschriebene Kosten-Nutzen-Abschätzung, dass die volkswirtschaftlichen Kosten erheblich gesenkt werden könnten, wenn mehr Geld in Voruntersuchungen investiert und so teure Restaurierungsversuche mit geringer Wirksamkeit vermieden würden. Für die Entwicklung einer erfolgversprechenden Restaurierungsstrategie wird im Anhang 1 ein optimaler Entscheidungsprozess vorgeschlagen, in dem Vor-, Begleit- und Nachuntersuchungen eine zentrale Stellung einnehmen.

Welche Parameter im Einzelnen zu bestimmen sind und wie sie erfasst oder berechnet werden, wird größtenteils in der Fachliteratur beschrieben (COOKE et al. 1993, LAWA 1998, HOLDREN et al. 2001, SCHAUSER et al. 2002). Da die meisten Restaurierungsverfahren über eine Erhöhung der P-Bruttsedimentation oder Verminderung der P-Rücklösung auf die P-Retention im

Sediment zielen, sind Sedimentuntersuchungen zur Abschätzung der gegenwärtigen P-Retention und der Veränderung der P-Retention unter dem Einfluss der erwogenen Maßnahmen sehr wichtig. Zwei entscheidende, aber schwer erfassbare Größen sind in diesem Zusammenhang das P-Freisetzungspotential (mobilisierbarer P-Pool) und die P-Freisetzungsrates (P-Fluxe aus dem Sediment in den Wasserkörper). Verschiedene Methoden zur Bestimmung der beiden Größen werden in den **Kapiteln 3 und 4** vorgestellt.

Ein besonderes Problem bei allen Sedimentuntersuchungen ist die kleinräumige Variabilität des Sedimentes. Nach traditioneller Vorstellung sind Sedimente geschichtet und weisen in erster Linie eine vertikale Variabilität mit horizontal weitgehend homogenen Schichten auf. Im **Anhang 2** wird anhand von drei eutrophierten Seen gezeigt, dass die kleinräumige Heterogenität der SRP-Porenwasserkonzentrationen auch in horizontaler Richtung erheblich sein kann. Ursache hierfür sind Aktivitäten des Makrozoobenthos. Für Sedimentuntersuchungen bedeutet dies, dass zunächst die horizontale Variabilität abgeschätzt werden sollte, um dann auf dieser Grundlage den gewünschten Parameter mit einer ausreichenden Anzahl von unabhängigen Bestimmungen zu ermitteln.

Im **Anhang 3** wird am Beispiel des Leipziger Auensees beschrieben, wie Voruntersuchungen des Sedimentes auszuwerten sind und welche Schlussfolgerungen daraus für die Auswahl des am besten geeigneten Restaurierungsverfahrens gezogen werden können. Aus den Fluxbetrachtungen allein könnte irrtümlicher Weise geschlossen werden, dass das Sediment und die von ihm freigesetzte interne Last einen starken Beitrag zur Trophie des Sees leistet. Erst durch Kombination von Pool- und Fluxbetrachtungen wird deutlich, dass die Sedimente derzeit kein geeigneter Ansatzpunkt für eine Restaurierung des Auensees sind, da die zeitliche Reichweite des im Sediment gespeicherten P-Pools sehr gering ist. Eine Entfernung oder Immobilisierung des Sediment-P-Pools würde sich auf die P-Bilanz des Gewässers nicht auswirken, da der entnommene Phosphor innerhalb kürzester Zeit durch die hohe externe P-Belastung, die über den Grundwasserpfad in den See gelangt, ersetzt werden würde.

Der **Anhang 4** enthält ein Beispiel für eine Nachuntersuchung. In dem konkreten Fall ging es weniger um eine Erfolgskontrolle, sondern vorrangig um den wissenschaftlichen Erkenntnisgewinn. Dieser kann bei zukünftigen Restaurierungsplanungen von Nutzen sein, denn es gibt zwar viele Studien über die kurzfristigen Wirkungen von P-Fällungen mit Aluminiumsalzen, aber über die langfristige Wirksamkeit war bisher nur wenig bekannt. Am Beispiel des Süßen Sees (Sachsen-Anhalt) wird im Anhang 4 der Frage nachgegangen, ob auch nach mehr als zehn Jahren seit der letzten Ausbringung von Aluminiumsulfat noch eine weitere P-Aufnahme stattfindet und wie das mit Neusediment überschichtete Präzipitat auf den Wasserkörper wirkt. Mit Säulenversuchen und einer konzeptionellen Modellierung konnte gezeigt werden, dass auch bei vorhandener Sorptionsfähigkeit der Al-Verbindungen kein nennenswerter Einfluss auf die P-Konzentrationen im Wasserkörper mehr vorhanden sein muss.

Die Arbeit belegt, dass die vorgestellten Untersuchungsmethoden dringend Eingang in die wasserwirtschaftliche Praxis finden müssen, um die Lücke zwischen dem in den letzten Jahren deutlich verbesserten Prozessverständnis und der häufig auf „trial and error“ basierenden Auswahl von Restaurierungsverfahren zu schließen. Nach wie vor besteht ein erheblicher Forschungsbedarf, um die aufgezeigten, noch vorhandenen Schwächen und Unzulänglichkeiten der Untersuchungsmethoden zu reduzieren.

6 Literatur

- Adams, D. D. (1991). Sediment pore water sampling. In: Mudroch, A. & Mac Knight, S. D. (Hrsg.). *CRC Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling*. Boca Raton: CRC Press, 171-202.
- Agbenin, J. O. & Tiessen, H. (1995). Phosphorus sorption at field capacity and soil ionic strength: Kinetics and transformation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **59**, 998-1005.
- Andersen, F. O. & Ring, P. (1999). Comparison of phosphorus release from littoral and profundal sediments in a shallow, eutrophic lake. *Hydrobiologia* **409**, 175-183.
- Appleby, P. G. (1997). Sediment records of fallout radionuclides and their application to studies of sediment-water interactions. *Water Air Soil Pollut.* **99**, 573-585.
- Atkinson, R. J.; Posner, A. M. & Quirk, J. P. (1968). Crystal nucleation in Fe(III) solutions and hydroxide gels. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 2371-2381.
- Auer, M. T.; Johnson, N. A.; Penn, M. R. & Effler, S. W. (1993). Measurement and verification of rates of sediment phosphorus release for a hypereutrophic urban lake. *Hydrobiologia* **253**, 301-309.
- Baldwin, D. S. (1996). Effects of exposure to air and subsequent drying on the phosphate sorption characteristics of sediments from a eutrophic reservoir. *Limnol. Oceanogr.* **41**, 1725-1732.
- Ballhause, M. (1998). *Anwendung und Vergleich verschiedener analytischer Verfahren zur Charakterisierung von Phosphorverbindungen in Schwebstoffen der Spree*. TU Berlin, Institut für anorganische und analytische Chemie: Diplomarbeit, 89 S.
- Benndorf, J. & Clasen, J. (2001). Integrierte Wasserbewirtschaftung von Trinkwassertalsperren: Integration gewässerinterner Maßnahmen. *ATT-Schriftenreihe* **3**, 149-185.
- Berg, P.; Risgaard-Petersen, N. & Rysgaard, S. (1998). Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 1500-1510.
- Berner, R. A. (1980). *Early Diagenesis: A theoretical approach*. Princeton: Princeton University Press, 241 S.
- BfG (Bundesanstalt für Gewässerkunde, Hrsg.) (1996). *Geräte für die Probenahme von Gewässersedimenten, Böden und Gesteinen (Baggergut): Eine praxisorientierte Zusammenstellung*. Köthe, H.; Thiemann, K. & Richter, K. (Bearb.). Koblenz, 79 S.
- Birge, E. A. (1922). Second report on limnological apparatus. *Trans. Wisc. Acad. Sci. Arts Lettr.* **20**, 533-553.
- BLfW (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Hrsg.) (2001). *Kleinseen in Bayern: Ökologische Bewertung von Freiwasser, Sediment, Ufer und Einzugsgebiet: Informationsberichte Heft 1/01*. Schaumburg, J.; Hehl, I.; Hupfer, M.; Köpf, B.; Raeder, U.; Melzer, A.; Seele, J. & Traunspurger, W. (Autoren). München, 281 S.

- Bloesch, J. & Burns, N. M. (1980). A critical review of sedimentation trap technique. *Schweiz. Z. Hydrol.* **42**, 15-55.
- Blomqvist, S. (1985). Reliability of core sampling of soft bottom sediment: An in situ study. *Sedimentology* **32**, 605-612.
- Blomqvist, S. (1991). Quantitative sampling of soft-bottom sediments: Problems and solutions. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* **72**, 295-304.
- Boers, P. C. M. (1991). The influence of pH on phosphate release from lake sediments. *Water Res.* **25**, 309-311.
- Boström, B., Jansson, M. & Forsberg, C. (1982). Phosphorus release from lake sediments. *Arch. Hydrobiol. / Suppl.* **18**, 5-59.
- Boudreau, B. P. (1996). The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3139-3142.
- Bouma, A. H. & Boerma, J. A. K. (1968). Vertical disturbances in piston cores. *Mar. Geol.* **6**, 231-241.
- Boynton, W. R.; Kempt, W. M.; Osborne, G. C.; Kaumeyer, K. R. & Jenkins, M. C. (1981). Influence of water circulation rate on in situ measurements of benthic community respiration. *Mar. Biol.* **65**, 185-190.
- Bradshaw, A. D. (1996). Underlying principles of restoration. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **53** (Suppl. 1): 3-9.
- Brandl, H. & Hanselmann, K. W. (1991). Evaluation and application of dialysis porewater samplers for microbiological studies at sediment-water interfaces. *Aquat. Sci.* **53**, 55-73.
- Bray, J. T.; Bricker, O. P. & Troup, B. N. (1973). Phosphate in interstitial waters of anoxic sediments: Oxidation effect during sampling procedure. *Science* **180**, 1362-1364.
- Bretschko, G. (1985). Quantitative sampling of the fauna of gravel systems (Projekt Ritrodat-Lunz). *Verh. Internat. Verein. Limnol.* **22**, 2049-2052.
- Brinkman, A. G.; van Raaphors, W. & Lijklema, L. (1982). In situ sampling of interstitial water from lake sediments. *Hydrobiologia* **92**, 659-663.
- Brinkman, A. G. (1993). A double-layer model for ion adsorption onto metal oxides, applied to experimental data and to natural sediments of Lake Veluwe, The Netherlands. *Hydrobiologia* **253**, 31-45.
- Bromfield, S. M. (1967). Phosphate sorbing sites in acid soils: I. An examination of the use of ammonium fluoride as a selective extractant for aluminium-bound phosphate in phosphated soils. *Aust. J. Soil Res.* **5**, 93-102.
- Broström, G. & Nilsson, J. (1999). A theoretical investigation of the diffusive boundary layer in benthic flux chamber experiments. *J. Sea. Res.* **42**, 179-189.
- Cade-Menun, B. J. & Preston, C. M. (1996). A comparison of soil extraction procedures for ³¹P NMR spectroscopy. *Soil Sci.* **161**, 770-785.
- Caraco, N. F.; Cole, J. J. & Likens, G. E. (1993). Sulfate control of phosphorus availability in lakes: A test and re-evaluation of Hasler and Einsele's model. *Hydrobiologia* **253**, 275-280.
- Carignan, R. (1984a). Interstitial water sampling by dialysis: Methodological notes. *Limnol. Oceanogr.* **29**, 667-670.
- Carignan, R. (1984b). Sediment geochemistry in a eutrophic lake colonized by the submersed macrophyte *Myriophyllum spicatum*. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* **22**, 355-370.
- Carmack, E. D.; Gray, C. B. J.; Pharo, C. H. & Daley, R. J. (1979). Importance of lake-river interaction on seasonal patterns in the general circulation of Kamloops Lake, British Columbia. *Limnol. Oceanogr.* **24**, 634-644.
- Casper, P. (1999). Sedimente. In: von Tümpling, W. & Friedrich, G. (Hrsg.). *Methoden der biologischen Wasseruntersuchung: Band 2: Biologische Gewässeruntersuchung*. Jena: Gustav Fischer Verlag, 258-269.
- Casper, P.; Gonsiorczyk, T. & Koschel, R. (2000). Der Einfluss mikrobieller Prozesse auf die P-Freisetzung aus den Sedimenten im Stechlinsee- und Feldberger Seengebiet. *Gewässerökol. Norddeutsch.* **2000** (4), 139-146.
- Chang, S. C. & Jackson, M. L. (1957). Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.* **84**, 133-144.
- Chapra, S. C. & Reckhow, K. H. (1983). *Engineering approaches for lake management: Vol. 2: Mechanistic Modeling*. Boston: Butterworth Publishers, 492 S.
- Chen, Y. S. R.; Butler, J. N. & Stumm, W. (1973). Kinetic study of phosphate reaction with aluminum oxide and kaolinite. *Environ. Sci. Technol.* **7**, 327-337.
- Conrath, N.; Gründig, B.; Hüwel, S. & Cammann, K. (1995). A novel enzyme sensor for the determination of inorganic phosphate. *Analytica Chimica Acta* **309**, 47-52.
- Cooke, G. D.; Welch, E. B.; Peterson, S. A. & Newroth, P. R. (1993). *Restoration and Management of Lakes and Reservoirs*. 2. Aufl. Boca Raton: Lewis Publishers, 548 S.

- Correll, D. L. (1998). The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *J. Environ. Qual.* **27**, 261-266.
- Davison, W. & Zhang, H. (1994). In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* **367**, 546-548.
- Davison, W.; Grime, G. W.; Morgan, J. A. W. & Clarke, K. (1991). Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution. *Nature* **352**, 323-325.
- Davison, W.; Zhang, H. & Grime, G. W. (1994). Performance of gel probes used for measuring the chemistry of pore waters. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1623-1632.
- Davison, W.; Fones, G. R. & Grime, G. W. (1997). Dissolved metals in surface sediment and a microbial mat at 100- μ m resolution. *Nature* **387**, 885-887.
- Dean, L. A.; (1938). A attempted fractionation of the soil phosphorus. *J. Agr. Sci.* **28**, 234-246.
- Detenbeck, N. E. & Brezonik, P. L. (1991). Phosphorus sorption by sediments from a soft-water seepage lake: 2. Effects of pH and sediment composition. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 403-409.
- Devol, A. H. (1987). Verification of flux measurements with in situ benthic chambers. *Deep Sea Res.* **34**, 1007-1026.
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft - Senatskommission für Wasserforschung, Hrsg.) (2001). *Wasserforschung im Spannungsfeld zwischen Gegenwartsbewältigung und Zukunftssicherung: Denkschrift: Entwurf, Stand 25.09.2001: Leitthema 5*. Schmitz, G.; Benndorf, J.; Kobus, H. & Roth, K. (Redaktion), 17 S.
- Dillon, P. J. & Evans, H. E. (1993). A comparison of phosphorus retention in lakes determined from mass balance and sediment core calculations. *Water. Res.* **27**, 659-668.
- Dillon, P. J. & Evans, H. E. (2001). Comparison of iron accumulation in lakes using sediment core and mass balance calculations. *Sci. Total Envir.* **266**, 211-219.
- Dokulil, M.; Hamm, A. & Kohl, J.-G. (Hrsg.) (2001). *Ökologie und Schutz von Seen*. Wien: Facultas-Universitäts-Verlag, 500 S.
- Dousma, J. & de Bruyn, P. L. (1976). Hydrolysis-precipitation studies of iron solutions: I. Model for hydrolysis and precipitation from iron(III) nitrate solutions. *J. Colloid Interf. Sci.* **56**, 527-539.
- Einsele, W. (1938). Über chemische und kolloidchemische Vorgänge in Eisen-Phosphat-Systemen unter limnologischen und limnogeologischen Gesichtspunkten. *Arch. Hydrobiol.* **33**, 361-387.
- Ekman, S. (1911). Neue Apparate zur qualitativen und quantitativen Untersuchung der Bodenfauna der Binnenseen. *Int. Rev. ges. Hydrobiol.* **3**, 553-561.
- Emery, K. O. & Rittenberg, S. C. (1952). Early diagenesis of California basin sediments in relations to origin of oil. *Bull. Americ. Assoc. Petroleum Geologists* **36**, 735-806.
- Enell, M. & Löfgrén, S. (1988). Phosphorus in interstitial water: Methods and dynamics. *Hydrobiologia* **170**, 103-132.
- Engblom, S. O. (1998). The phosphate sensor. *Biosens. Bioelectron.* **13**, 981-994.
- Feuillade, J.; Bielicki, G. & Renou, J.-P. (1995). ^{31}P -NMR study of natural phytoplankton samples. *Hydrobiologia* **300/301**, 391-398.
- Florentz, M.; Granger, P. & Hartemann, P. (1984). Use of ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy and electron microscopy to study phosphorus metabolism of microorganisms from wastewaters. *Appl. Environ. Microbiol.* **47**, 519-525.
- Fones, G. R.; Davison, W. & Grime, G. W. (1998). Development of constrained DET for measurements of dissolved iron in surface sediments at sub-mm resolution. *Sci. Total Envir.* **221**, 127-137.
- Forsberg, C. (1998). Which policies can stop large scale eutrophication? *Water. Sci. Technol.* **37**, 193-200.
- Gächter, R. & Meyer, J. S. (1990). Mechanisms controlling fluxes of nutrients across the sediment/water interface in a eutrophic lake. In: Baudo, R.; Giesey, J. & Muntau, H. (Hrsg.). *Sediments: Chemistry and toxicity of in-place pollutants*. Ann Arbor: Lewis Publishers, 131-162.
- Gächter, R. & Meyer, J. S. (1993). The role of microorganisms in mobilization and fixation of phosphorus in sediments. *Hydrobiologia* **253**, 103-121.
- Gächter, R.; Meyer, J. S. & Mares, A. (1988). Contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lake sediments. *Limnol. Oceanogr.* **33**, 1542-1558.
- Glud, R. N.; Gundersen, J. K.; Revsbech, N. P.; Jørgensen, B. B. & Huettel, M. (1995). Calibration and performance of the stirred flux chamber from the benthic lander Elinor. *Deep Sea Res.* **42**, 1029-1042.

- Golterman, H. L. (1996). Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: A simplification, and comparison with other methods. *Hydrobiologia*. **335**, 87-95.
- Gonsiorczyk, T.; Casper, P. & Koschel, R. (2001). Mechanisms of phosphorus release from the bottom sediment of the oligotrophic Lake Stechlin: Importance of the permanently oxic sediment surface. *Arch. Hydrobiol.* **151**, 203-219.
- Gorham, E. (1991). Northern peatlands: Role in carbon cycle and probable responses to climatic warming. *Ecol. Applicat.* **1**, 182-195.
- Günther, H. (1992). NMR-Spektroskopie: *Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13 Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 520 S.
- Håkanson, L. (1973). Sampling of recent sedimentary deposits: A new sampler. Sweden, Solna: National Swedisch Environment Protection Board.
- Håkanson, L. & Jansson, M. (1983). *Principles of Lake Sedimentology*. Berlin: Springer Verlag, 316 S.
- Hargrave, B. T. & Burns, N. M. (1979). Assessment of sediment trap collection efficiency. *Limnol. Oceanogr.* **24**, 1124-1136.
- Harper, M. P.; Davison, W.; Tych, W. (1997). Temporal, spatial and resolution constraints for *in situ* sampling devices using diffusional equilibration: Dialysis and DET. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3110-3119.
- Harper, D. M.; Brierley, B.; Ferguson, A. & Phillips, G. (1999). Preface. *Hydrobiologia* **395/396**, ix-x.
- Hartikainen, H. (1979). Phosphorus and its reaction in terrestrial soils and lake sediments. *J. Sci. Agri. Soc. Finl.* **51**, 537-624.
- Henrichs, S. M. & Reeburgh, W. S. (1987). Anaerobic mineralization of marine sediment organic matter: Rates and the role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy. *Geomicrobiology J.* **5**, 191-237.
- Hesslein, R. H. (1976). An *in situ* sampler for close interval pore water studies. *Limnol. Oceanogr.* **22**, 912-914.
- Hesslein, R. H. (1980). *In situ* measurement of pore water diffusion coefficients using tritiated water. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **37**, 545-551.
- Hieltjes, A. H. M. & Lijklema, L. (1980). Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *J. Environ. Qual.* **9**, 405-407.
- Hilton, J. (1985). A conceptual framework for predicting the occurrence of sediment focusing and sediment redistribution in small lakes. *Limnol. Oceanogr.* **30**, 1131-1143.
- Hinga, K. R.; Sieburth, J. McN. & Heath, G. R. (1979). The supply and use of organic material at the deep-sea floor. *J. Mar. Res.* **37**, 557-579.
- Holdren, C.; Jones, W. & Taggart, J. (2001). *Managing Lakes and Reservoirs*. Madison: N. Am. Lake Manage. Soc.; Terrene Insit. & Off. Water Assess. Watershed Prot. Div. U.S. Environ. Prot. Agency.
- House, W. A. & Denison, F. H. (2000). Factors influencing the measurement of equilibrium phosphate concentrations in river sediments. *Water Res.* **34**, 1187-1200.
- Howes, B. L.; Dacey, J. W. H. & Wakeman, S. G. (1985). Effects of sampling technique on measurements of pore water constituents in salt marsh sediments. *Limnol. Oceanogr.* **30**, 221-227.
- Hudson, J. J.; Taylor, W. D. & Schindler, D.W. (2000). Phosphate concentrations in lakes. *Nature* **406**, 54-56.
- Huettel, M. & Gust, G. (1992). Solute release mechanisms from confined sediment cores in stirred benthic chambers and flume flows. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **82**, 187-197.
- Hüwel, S.; Haalck, L.; Conrath, N. & Spener, F. (1997). Maltose phosphorylase from *Lactobacillus brevis*: Purification, characterization, and application in a biosensor for ortho-phosphate. *Enzyme Microb. Technol.* **21**, 413-420.
- Hughes, D. J.; Atkinson, R. J. A. & Ansell, A. D. (2000). A field test of the effects of megafaunal burrows on benthic chamber measurements of sediment-water solute fluxes. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* **195**, 189-199.
- Hupfer, M. (1995). Bindungsformen und Mobilität des Phosphors in Gewässersedimenten. In: Steinberg, C.; Calmano, W.; Klapper, H. & Wilken, R. D. (Hrsg.). *Handbuch Angewandte Limnologie*. Landsberg: ecomed, Kap. IV-3.2, 21 S.
- Hupfer, M. & Steinberg, C. (1997). Auswirkungen von Restaurierungsverfahren auf den Phosphat-Rückhalt in Seesedimenten. *Deutsch. Gewässerkundl. Mitt.* **41**, 238-244.
- Hupfer, M. & Zippel, B. (1998). Steuerung der Phosphat-Retention durch seeinterne Massnahmen : Erfahrungen und konzeptionelle Ansätze. In: Forschungszentrum Karlsruhe, PtWT (Projekträger Wassertechnologie und

- Schlammbehandlung, Hrsg.). *Entwicklung von Gewässertechnologien zur Sanierung von Talsperren und Seen: BMBF-Abschlussbericht*. Dresden: Eigenverlag, 25-54.
- Hupfer, M. & Scharf, B. W. (2002). Seentherapie: Interne Maßnahmen zur Verminderung der Phosphorkonzentration. In: Steinberg, C.; Calmano, W.; Klapper, H. & Wilken, R. D. (Hrsg.). *Handbuch Angewandte Limnologie*. Landsberg: ecomed, Kap. VI-2.1, 68 S.
- Hupfer, M.; Gächter, R. & Giovanoli, R. (1995a). Transformation of phosphorus species in settling seston and during early diagenesis. *Aquat. Sci.* **57**, 305-324.
- Hupfer, M.; Gächter, R. & Rüggeger, H. (1995b). Polyphosphate in lake sediments: ^{31}P NMR spectroscopy as a tool for its identification. *Limnol. Oceanogr.* **40**, 610-617.
- Hupfer, M.; Gelbrecht, J.; Scharf, B. & Steinberg, C. (1997a). Konzeptionelle Ansätze zur Steuerung des Phosphat-Haushaltes von Seen durch interne Maßnahmen. *Wasser & Boden* **49**, 8-13.
- Hupfer, M.; Rönicke, H. & Herzprung, P. (1997b). Interne P-Belastung im Arendsee nach der Seekreideaufspülung. Krefeld: *DGL- und SIL-Tagungsbericht 1996*, 241-245.
- Hupfer, M.; Fischer, P. & Friese, K. (1998). Phosphorus retention mechanisms in the sediment of an eutrophic mining lake. *Water Air Soil Pollut.* **108**, 341-352.
- Hupfer, M.; Pöthig, R.; Brüggemann, R. & Geller, W. (2000). Mechanical resuspension of autochthonous calcite (Seekreide) failed to control internal phosphorus cycle in a eutrophic lake. *Water Res.* **34**, 859-867.
- Huttunen, P. & Meriläinen, J. (1978). New freezing device providing large unmixed sediment samples from lakes. *Annales Botanici Fennici* **15**, 128-130.
- Imboden, D. M.; Lemmin, U.; Joller, U. & Schurter, M. (1983). Mixing processes in lakes: Mechanisms and ecological relevance. *Schweiz. Z. Hydrol.* **45**, 11-14.
- Ingall, E. D. & Van Cappellen (1990). Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorus and organic carbon in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 373-386.
- Ingall, E. D.; Schroeder, P. A. & Berner, R. A. (1990). The nature of organic phosphorus in marine sediments: New insight from ^{31}P NMR. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2617-2620.
- Jahnke, R. A. (1985). A model of microenvironments in deep-sea sediments: Formation and effects on porewater profiles. *Limnol. Oceanogr.* **30**, 956-965.
- Jahnke, R. A. (1988). A simple, reliable, and inexpensive pore water sampler. *Limnol. Oceanogr.* **33**, 483-487.
- Jensen, H. S. & Thamdrup, B. (1993). Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction. *Hydrobiologia* **253**, 47-59.
- Jørgensen, B. B. & Revsbech, N. P. (1985). Diffusive boundary layer and the oxygen uptake of sediments and detritus. *Limnol. Oceanogr.* **30**, 111-122.
- Kajak, Z.; Kacprzak, K. & Polkowski, R. (1965). Tubular bottom sampler (polnisch mit englischer Zusammenfassung). *Ekol. Pol. B* **11**, 159-165.
- Kira, T. (1993). Major environmental problems in world lakes. *Mem. Ist. ital. Idrobiol.* **52**, 1-7.
- Kirchner, W. B. (1975). An evaluation of sediment trap methodology. *Limnol. Oceanogr.* **20**, 657-660.
- König, I. (1989). ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie an jungen Sedimenten: Entwicklung einer Anwendungstechnik zur Bestimmung individueller Eisenbindungsformen. Universität Hamburg, Fachbereich Geowissenschaften: Dissertation, 132 S.
- Kopáček, J.; Hejzlar, J.; Borovec, J.; Porcal, P. & Kotorová, I. (2000). Phosphorus inactivation by aluminum in the water column and sediments: Lowering of in-lake phosphorus availability in an acidified watershed-lake ecosystem. *Limnol. Oceanogr.* **45**, 212-225.
- Koschel, R. (1995). Manipulation of whole-lake ecosystems and long-term limnological observations in the Brandenburg-Mecklenburg Lake District, Germany. *Int. Rev. ges. Hydrobiol.* **80**, 507-518.
- Koschel, R. H.; Benndorf, J.; Proft, G. & Recknagel, F. (1983). Calcite precipitation as a natural control mechanism of eutrophication. *Arch. Hydrobiol.* **3**, 380-408.
- Koschel, R. H.; Benndorf, J.; Proft, G. & Recknagel, F. (1987). Model-assisted evaluation of alternative hypotheses to explain the self-protection mechanism of lakes due to calcite precipitation. *Ecol. Modelling* **39**, 59-65.
- Koschel, R. H.; Brüggemann, R. & Kasprzak, P. (1998). Ökotechnologien zur Sanierung und Restaurierung von Standgewässern. *Spektr. Wissenschaft Sept.*, 97-100.

- Koß, V. (1993). Zur Modellierung der Metalladsorption im natürlichen Sediment-Grundwasser-System. TU Berlin: Habilitation. Berlin: Köster, 148 S.
- Kozerski, H.-P. (1994). Possibilities and limitations of sediment traps to measure sedimentation and resuspension. *Hydrobiologia* **284**, 93-100.
- Kozerski, H.-P. & Kleeberg, A. (1998). The sediments and benthic-pelagic exchange in the shallow Lake Müggelsee (Berlin, Germany). *Int. Rev. ges. Hydrobiol.* **83**, 77-112.
- Krom, M. D.; Davison, P.; Zhang, H. & Davison, W. (1994). High-resolution pore-water sampling with a gel sampler. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 1967-1972.
- Kühl, M. & Revsbech, N. P. (2001). Microsensors for the study of interfacial biogeochemical processes. In: Boudreau, B. P. & Jørgensen, B. B. (Hrsg.). *The Benthic Boundary Layer: transport processes and biogeochemistry*. New York: Oxford University Press, 180-210.
- Küster, F. W. & Thiel, A. (1982). *Rechentafeln für die chemische Analytik*. Neubearb. v. A. Ruland. 102. Aufl. Berlin: de Gruyter, 305 S.
- Kufel, L. & Kalinowska, K. (1997). Metalimnetic gradients and the vertical distribution of phosphorus in a eutrophic lake. *Arch. Hydrobiol.* **140**, 309-320.
- Lammers, A. (1997). *Phosphatformen und Phosphatbindung in hochgedüngten Böden Europas*. TU München, Lehrstuhl für Bodenkunde: Dissertation. München: Herbert Utz Verlag, 179 S.
- LAWA (Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Hrsg.) (1998). *Gewässerbewertung: Stehende Gewässer: Vorläufige Richtlinie für eine Erstbewertung von natürlich entstandenen Seen nach trophischen Kriterien*. Berlin: Kulturbuch-Verlag, 74 S.
- Lehn, H. (1963). Einige Frühjahrsbefunde über die Isothermen-Phytoplankton-Relation im Bodensee. *Arch. Hydrobiol.* **59**, 1-25.
- Lewandowski, J.; Leitschuh, S. & Koß, V. (1997). *Schadstoffe im Boden: Eine Einführung in Analytik und Bewertung*. Berlin: Springer Verlag, 339 S.
- Li, V. H. & S. Gregory (1974). Diffusion of ions in sea water and in deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 703-714.
- Lijklema, L. (1980). Interaction of orthophosphate with iron(III) and aluminum hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* **14**, 537-541.
- Lijklema, L. (1993). Considerations in modeling the sediment-water exchange of phosphorus. *Hydrobiologia* **253**, 219-231.
- Likens, G. E. & Davis, M. B. (1975). Post-glacial history of Mirror Lake and its watershed in New Hampshire U.S.A.: An initial report. *Int. Ver. Theor. Angew. Limnol. Verh.* **19**, 982-993.
- Lookman, R.; Grobet, P.; Merckx, R. & VanRiemsdijk, W. H. (1997). Application of ^{31}P and ^{27}Al MAS NMR for phosphate speciation studies in soil and aluminium hydroxides: Promises and constraints. *Geoderma* **80**, 369-388.
- Lotter, A. F.; Renberg, I.; Hansson, H.; Stöckli, R. & Sturm, M. (1997a). A remote controlled freeze corer for sampling unconsolidated sediments. *Aquat. Sci.* **59**, 295-303.
- Lotter, A. F.; Sturm, M.; Teranes, J. L. & Wehrli, B. (1997b). Varve formation since 1885 and high-resolution varve analysis in hypertrophic Baldeggersee (Switzerland). *Aquat. Sci.* **59**, 304-325.
- LUNG (Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern, Hrsg.) (1999). *Grundlagen für ein Sanierungs- und Restaurierungskonzept der Seen in Mecklenburg-Vorpommern: Materialien zur Umwelt: Heft 2/99*. Mathes, J.; Venebrügge, G. & Korczynski, I. (Bearb.). Güstrow, 180 S.
- Luther, G. W.; Brendel, P. J.; Lewis, B. L.; Sundby, B.; Lefrançois, L.; Silverberg, N. & Nuzzio, D. B. (1998). Simultaneous measurement of O_2 , Mn, Fe, I, and S(-II) in marine pore waters with a solid-state voltammetric microelectrode. *Limnol. Oceanogr.* **43**, 325-333.
- Malan, D. E. & McLachlan, A. (1991). *In situ* benthic oxygen fluxes in a nearshore coastal marine system: A new approach to quantify the effect of wave action. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **73**, 69-81.
- Martens, C. S. & Val Klump, J. (1980). Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin: I. Methane sediment-water exchange process. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 471-490.
- Mayer, L. M. (1976). Chemical water sampling in lakes and sediments with dialysis bags. *Limnol. Oceanogr.* **21**, 909-912.

- Mc Coy, F. W., Jr. & Von Herzen, R. P. (1971). Deep-sea corehead camera photography and piston coring. *Deep Sea Res.* **18**, 361-373.
- Mehner, T. & Benndorf, J. (1995). Eutrophication. A summary of observed effects and possible solutions. *J. Water SRT - Aqua* **44**, 35-44.
- MINTEQA2 (1991). *MINTEQA2. Metal Speciation Equilibrium Model for Surface and Ground Water. Version 3.11.* & *PRODEFA2. Problem Definition Program for MINTEQA2. Version 3.11.* Athens, Georgia: Center for Exposure Assessment Modeling (CEAM), U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Environmental Research Laboratory.
- Mortimer, C. H. (1941). The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *J. Ecol.* **29**, 280-329.
- Mortimer, C. H. (1942). The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *J. Ecol.* **30**, 147-201.
- Mortimer, C. H. (1961). Motion in thermoclines. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* **14**, 79-83.
- Mortimer, C. H. (1971). Chemical exchanges between sediments and water in the Great Lakes: Speculations on probable regulatory mechanisms. *Limnol. Oceanogr.* **16**, 378-404.
- Mothes, G. & Proft, G. (1985). Sediments and sedimentation. In: Casper, S. J. (Hrsg.). *Lake Stechlin: A temperate oligotrophic lake*. Dordrecht: Dr. W. Junk, 375-399.
- Mudroch, A. & Mac Knight, S. D. (1991). Bottom sediment sampling. In: Mudroch, A. & Mac Knight, S. D. (Hrsg.). *CRC Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling*. Boca Raton: CRC Press, 29-95.
- Newman, R. H. & Tate, K. R. (1980). Soil phosphorus characterisation by 31-P nuclear magnetic resonance. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **11**, 835-842.
- Nürnberg, G. K.; Shaw, M.; Dillon, P. J. & Mc Queen, D. J. (1986). Internal phosphorus load in an oligotrophic Precambrian shield lake with an anoxic hypolimnion. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **43**, 574-580.
- Nürnberg, G. K. (1987). A comparison of internal phosphorus loads in lakes with anoxic hypolimnia: Laboratory incubation versus in situ hypolimnetic phosphorus accumulation. *Limnol. Oceanogr.* **32**, 1160-1164.
- Ostrovsky, I. (2000). The upper most layer of bottom sediments: Sampling and artifacts. *Arch. Hydrobiol.* **55**, 243-255.
- Pachur, H.-J.; Denner, H.-D. & Walter, H. (1984). A freezing device for sampling the sediment-water interface of lakes. *Catena* **11**, 65-70.
- Pamatmat, M. M. & Fenton, D. (1968). An instrument for measuring subtidal benthic metabolism in situ. *Limnol. Oceanogr.* **13**, 537-540.
- Parfitt, R. L. (1989). Phosphate reaction with natural allophane, ferrihydrite and goethite. *J. Soil Sci.* **40**, 359-369.
- Penn, M. R.; Auer, M. T.; Doerr, S. M.; Driscoll, C. T.; Brooks, C. M. & Effler, S. W. (2000). Seasonality in phosphorus release rates from the sediments of a hypereutrophic lake under a matrix of pH and redox conditions. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **57**, 1033-1041.
- Pettersson, K. (1998). Mechanisms for internal loading of phosphorus in lakes. *Hydrobiologia* **374**, 21-25.
- Pettersson, K.; Boström, B. & Jacobsen, O. S. (1988). Phosphorus in sediments. Speciation and analysis. *Hydrobiologia* **170**, 91-101.
- Portielje, R. & Lijklema, L. (1993). Sorption of phosphate by sediments as a result of enhanced external loading. *Hydrobiologia* **253**, 249-261.
- Psenner, R.; Pucsko, R. & Sager, M. (1984). Fractionation of organic and inorganic phosphorus compounds in lake sediments. *Arch. Hydrobiol.* **70**, 111-155.
- Psenner, R.; Boström, B.; Dinka, M.; Pettersson, K. & Pucsko, R. (1988). Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediments. *Arch. Hydrobiol. / Suppl.* **30**, 98-103.
- Ramsing, N. & Gunderson, J. (2001). *Seawater and gases: Tabulated physical parameters of interest to people working with microsensors in marine systems*. http://www.unisense.com/support/pdf/gas_tables.pdf (accessed Sept 2001).
- Reddy, K. R.; Kadlec, R. H.; Flaig, E. & Gale, P. M. (1999). Phosphorus retention in streams and wetlands: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **29**, 83-146.
- Reeburgh, W. S. & Erickson, R. E. (1982). A "dipstick" sampler for rapid continuous chemical profiles in sediments. *Limnol. Oceanogr.* **27**, 556-559.

- Renberg, I. (1981). Improved methods for sampling, photographing and varve-counting of varved lake sediments. *Boreas* **10**, 255-258.
- Renberg, I. & Hansson, H. (1993). A pump freeze corer for recent sediments. *Limnol. Oceanogr.* **38**, 1317-1321.
- Revsbech, N. P.; Jørgensen, B. B. & Blackburn, T. H. (1980a). Oxygen in the sea bottom measured with a microelectrode. *Science* **207**, 1355-1356.
- Revsbech, N. P.; Sørensen, J.; Blackburn, T. H. & Lomholt, J. P. (1980b). Distribution of oxygen in marine sediments measured with microelectrodes. *Limnol. Oceanogr.* **25**, 403-411.
- Ripl, W. (1994). Sediment treatment. In: Eiseltová, M. (Hrsg.). *Restoration of Lake Ecosystems: A holistic approach: IWRB Publication 32*. Gloucester: International Waterfowl and Wetlands Research Bureau, 75-81.
- Robinson, J. S.; Sharpley, A. N. & Smith, S. J. (1994). Development of a method to determine bioavailable phosphorus loss in agricultural runoff. *Agricult. Ecosys. Environ.* **47**, 287-297.
- Roden, E. E. & Edmonds, J. W. (1997). Phosphate mobilization in iron-rich anaerobic sediments: Microbial Fe(III) oxide reduction versus iron-sulfide formation. *Arch. Hydrobiol.* **139**, 347-378.
- Röncke, H.; Beyer, M.; Tittel, J.; Mätzold, D. & Ruschak, E. (1995). Eutrophierung eines Magdeburger Kiesbaggersees: Möglichkeiten zur Steuerung des Nährstoffhaushaltes und der Blaualgenabundanz durch Maßnahmen zur Seenrestaurierung. In: Geller, W. & Packroff, G. (Hrsg.) *Limnologie Aktuell: Band 7: Abgrabungsseen: Risiken und Chancen*. Stuttgart: Gustav Fischer Verlag, 139-154.
- Rosa, F.; Bloesch, J. & Rathke, D. E. (1991). Handling the settling and suspended particulate matter. In: Mudroch, A. & Mac Knight, S. D. (Hrsg.). *CRC Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling*. Boca Raton: CRC Press, 97-130.
- Ruban, V.; López-Sánchez, J. F.; Pardo, P.; Rauret, G.; Muntau, H. & Quevauviller, P. (1999). Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment. *J. Environ. Monit.* **1**, 51-56.
- Rübe, B. (1999). *Polyphosphat in Seesedimenten: Direkte mikrobielle Beteiligung am Phosphor-Haushalt von Seen*. HU Berlin, Institut für Biologie: Diplomarbeit, 79 S.
- Ruttenberg, K. C. (1992). Development of a sequential extraction for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* **37**, 1460-1482.
- Santschi, P. H.; Bower, P.; Nyfeler, U. P.; Azevedo, A. & Broecker, W. S. (1983). Estimates of the resistance to chemical transport posed by the deep-sea boundary layer. *Limnol. Oceanogr.* **28**, 899-912.
- Sanyal, S. K. & De Datta, S. K. (1991). Chemistry of phosphorus transformation in soil. *Advan. Soil Sci.* **16**, 1-120.
- Sayles, F. L. (1979). The composition and diagenesis of interstitial solutions: I. Fluxes across the seawater-sediment interface in the Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 527-545.
- Sayles, F. L.; Wilson, T. R. S.; Hume, D. N. & Mangelsdorf, P. C. (1973). In situ sampler for marine sedimentary pore waters: Evidence for potassium depletion and calcium enrichment. *Science* **181**, 154-156.
- Sayles, F. L.; Mangelsdorf, P. C.; Wilson, T. R. S. & Hume, D. N. (1976). A sampler for the in situ collection of marine sedimentary pore waters. *Deep Sea Res.* **23**, 259-264.
- Scharf, B. W. (1998). Eutrophication history of Lake Arendsee (Germany). *Palaeogeogr. Palaeoclimat. Palaeoecol.* **140**, 85-96.
- Schauser, I. (2002). *Prozessorientierte Modellierung des Auswirkungen seeinterner Maßnahmen auf die Phosphor-Diagenese*. HU Berlin, Institut für Biologie: Dissertation, 230 S.
- Schauser, I.; Lewandowski, J. & Hupfer, M. (2002). Decision support for the selection of an in-lake measure to influence the phosphorus retention in sediments. *Water Res.*, submitted.
- Schwoerbel, J. (1994). *Methoden der Hydrobiologie, Süßwasserbiologie*. 4. Aufl. Stuttgart: Gustav Fischer Verlag, 368 S.
- Schwoerbel, J. (1999). *Einführung in die Limnologie*. 8. Aufl. Stuttgart: Gustav Fischer Verlag, 466 S.
- Shapiro, J. (1958). The core-freezer. A new sampler for lake sediments. *Ecology* **39**, 748.
- Sharpley, A. N.; Indiat, R.; Ciavatta, C., Rossi, N. & Sequi, P. (1994). Interlaboratory comparison of iron oxide-impregnated paper to estimate bioavailable phosphorus. *J. Environ. Qual.* **23**, 14-18.
- Shuttleworth, S. M.; Davison, W. & Hamilton-Taylor, J. (1999). Two-dimensional and fine structure in the concentrations of iron and manganese in sediment pore-waters. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 4169 - 4175.

- Siebers, H. H. (1985). *Patterns and variability of phosphate and heavy metals in sediments of two shallow lakes*. Technische Hogeschool Delft: Dissertation, 171 S.
- Smith, A. N. (1965). Distinction between iron and aluminium phosphate in Chang and Jackson's procedure for fractionating inorganic soil phosphorus. *Agrochim.* **19**, 162-168.
- Smith, I. R. (1979). Hydraulic conditions in isothermal lakes. *Freshw. Biol.* **9**, 119-145.
- Smith, V. H. (1998). Cultural eutrophication of inland, estuarine, and coastal waters. In: Pace, L. M. & Groffman, P. M. (Hrsg.). *Successes, Limitations, and Frontiers in Ecosystem Science*. New York: Springer Verlag, 499 S.
- Søndergaard, M. (1989) Phosphorus release from a hypertrophic lake sediment: Experiments with intact sediment cores in a continuous flow system. *Arch. Hydrobiol.* **116**, 45-59.
- Sparks, D. L. (1989). *Kinetics of soil chemical processes*. San Diego: Academic press, 210 S.
- Spieker, J. (2002). Technologie-Einsatz in der Seentherapie: Entwicklung, Stand, Perspektiven. *Wasser & Boden*, eingereicht.
- Steinberg, C. (1989). Bioverfügbarkeit und Rolle des Phosphors im Gewässer. *Münch. Beitr. Abwasser. Fisch. Flußbiol.* **43**, S. 190-218.
- Steinberg, C.; Behrendt, H.; Hupfer, M.; Kasprzak, P & Brüggemann, R. (2001). Gewässerökologie. In: Lecker, K.; Lühr, H.-P. & Zanke, U. C. E. (Hrsg.) *Taschenbuch der Wasserwirtschaft*. 8. Aufl. Berlin: Parey, 99-151.
- Stumm, W. & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry. Chemical Equilibria and rates in natural waters*. 3. Aufl. New York: Wiley, 1022 S.
- Succow, M. & Joosten, H. (Hrsg.) (2001). *Landschaftsökologische Moorkunde*. 2. Aufl. Stuttgart: Schweizbarth, 622 S.
- Sweerts, J. P. R. A.; StLouis, V. & Cappenberg, T. E. (1989). Oxygen concentration profiles and exchange in sediment cores with circulated overlying water. *Freshw. Biol.* **21**, 401-409.
- Taylor, W. D. & Lean, D. R. S. (1991). Phosphorus pool sizes and fluxes in the epilimnion of a mesotrophic lake. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **48**, 1293-1301.
- Tengberg, A.; deBovee, F.; Hall, P.; Berelson, W.; Chadwick, D.; Ciceri, G.; Crassous, P.; Devol, A.; Emerson, S.; Gage, J.; Glud, R.; Graziottini, F.; Gundersen, J.; Hammond, D.; Helder, W.; Hinga, K.; Holby, O.; Jahnke, R.; Khripounoff, A.; Lieberman, S.; Nuppenau, V.; Pfannkuche, O.; Reimers, C.; Rowe, G.; Sahami, A.; Sayles, F.; Schurter, M.; Smallman, D.; Wehrli, B.; deWilde, P. (1995). Benthic chamber and profiling landers in oceanography: A review of design, technical solutions and functioning. *Prog. Oceanogr.* **35**, 253-294.
- Tischner, T. (2000). *Untersuchungen zur Phosphatverlagerung und Phosphatbindung im Boden und Grundwasser einer landwirtschaftlich genutzten Fläche*. TU Berlin, Institut für technischen Umweltschutz: Dissertation, 187 S.
- Uhlmann, D. (1983). Entwicklungstendenzen der Ökotechnologie. *Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden* **32**, 109-116.
- Ulrich, K.-U. (1998). *Vergleichende Untersuchungen zu Auswirkungen des Sedimentes auf die Wasserbeschaffenheit in Trinkwassertalsperren unter Berücksichtigung von Stauspiegelschwankungen*. TU Dresden, Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften: Dissertation. Göttingen: Cuvillier, 120 S.
- Urban, N. R.; Dinkel, C. & Wehrli, B. (1997). Solute transfer across the sediment surface of a eutrophic lake: I. Porewater profiles from dialysis samplers. *Aquat. Sci.* **59**, 1-25.
- Van der Zee, S. E. A. T. M.; Fokking, L. G. J. & Van Riemsdijk, W. H. (1987). A new technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **51**, 599-604.
- Van Riemsdijk, W. H. & Lyklema, J. (1980). Reaction of phosphate with gibbsite (Al(OH)₃) beyond the adsorption maximum. *J. Colloid Interf. Sci.* **76**, 55-66.
- Vollenweider, R. A. (1976). Advances in defining critical loading levels for phosphorus in lake eutrophication. *Mem. Ist. ital. Idrobiol.* **33**, 53-83.
- Voß, K. & Stüben, D. (1995). Entwicklung einer phosphatsensitiven Enzymelektrode zur Bestimmung von ortho-Phosphat in limnischen Gewässern. *Meyniana* **47**, 167-180.
- Wallmann, K.; Hennies, K.; König, I.; Petersen, W. & Knauth, H.-D. (1993). New procedure for determining reactive Fe(III) and Fe(II) minerals in sediment. *Limnol. Oceanogr.* **38**, 1803-1812.
- Wehrli, B. (1993). Chemie am Seegrund. *Vierteljahresschr. Naturforsch. Gesell. Zürich* **138**, 69-79.
- Westall, J. C.; J. L. Zachary & F. M. M. Morel (1976). *Mineql: A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems*. Massachusetts Institute of Technology.
- Wetzel, R. G. (1983). *Limnology*. Saunders College Publishing, 2nd edition. 870 S.

6 Literatur

- Williams, J. D. H.; Syers, J. K.; Harris, R. F. & Armstrong, D. E. (1971). Fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediments. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **35**, 250-256.
- Zwirmann, E.; Krüger, A. & Gelbrecht, J. (1999). Analytik im Zentralen Chemielabor des IGB. *Berichte des IGB* **9**, 3-24.

7 Anhänge

Anhang 1:

Lewandowski, J.; Schauser, I. & Hupfer, M. (2002). Bedeutung von Vor- und Nachuntersuchungen in der Seentherapie. *Wasser & Boden* **54**, 21-25.

Anhang 2:

Lewandowski, J.; Rüter, K. & Hupfer, M. (2002). Two-dimensional small-scale variability of pore water phosphate in freshwater lakes: Results from a novel dialysis sampler. *Environmental Science & Technology* **36**, 2039-2047.

Anhang 3:

Lewandowski, J.; Schauser, I. & Hupfer, M. (2002). Die Bedeutung von Sedimentuntersuchungen bei der Auswahl geeigneter Sanierungs- und Restaurierungsmaßnahmen. *Hydrologie und Wasserbewirtschaftung* **46**, 2-13.

Anhang 4:

Lewandowski, J.; Schauser, I. & Hupfer, M. Long-term effects of phosphorus precipitations with alum in hypereutrophic Lake Süßer See (Germany). *Water Research*, eingereicht.

Anhang 1

Lewandowski, Jörg; Schauser, Inke & Hupfer, Michael (2002).
Bedeutung von Vor- und Nachuntersuchungen in der Seentherapie.
The significance of pre- and post-restoration studies in lake therapy
(German with English abstract).
Wasser & Boden **54**, 21-25.

Anhang 2

Lewandowski, Jörg; Rüter, Kristina & Hupfer, Michael (2002).

Two-dimensional small-scale variability of pore water phosphate in freshwater lakes:
Results from a novel dialysis sampler.

Zweidimensionale kleinräumige Variabilität von Phosphat im Porenwasser in Seen:
Ergebnisse eines neuen Dialysesammlers (englisch).

Environmental Science & Technology **36**, 2039-2047.

Anhang 3

Lewandowski, Jörg; Schauser, Inke & Hupfer, Michael (2002).
Die Bedeutung von Sedimentuntersuchungen bei der Auswahl
geeigneter Sanierungs- und Restaurierungsmaßnahmen.
The importance of sediment studies in the selection of restoration measures
(German with English abstract and summary).
Hydrologie und Wasserbewirtschaftung **46**, 2-13.

Anhang 4

Lewandowski, Jörg; Schauser, Inke & Hupfer, Michael.
Long-term effects of phosphorus precipitations with alum
in hypereutrophic Lake Süßer See (Germany).
Langfristige Wirkungen von Phosphorfällungen mit Aluminiumsulfat
im hypertrophen Süßen See, Deutschland (englisch).
Water Research, eingereicht.

Supporting Information

Long-term trends in the lake. Figure 8 shows the long-term trends in Secchi disk transparency, TP concentration, SRP concentration and relative net sedimentation from 1981 to 2000. The annual alum treatments from 1977 to 1992, did not result in a clear decrease in SRP. However, towards the end of this period, 1989 to 1992, there was a marked decrease in SRP concentrations, from very high to high concentrations. The Secchi disk transparency did not reflect this decrease of SRP. From 1992 to 1999 both relative and absolute (not shown) P net sedimentation rate generally decreased. The higher rates in 1994 and 1998 might be attributed to higher precipitation in both years.

Batch experiment to describe the sorption characteristics of the Al-P layer. To investigate the sediment's sorption characteristics, four wet sediment samples were collected at sampling point 1 (Fig. 1), sliced, pooled and homogenized on 24 October 2000. Sediment from one of the three layers (fresh sediment, Al-P layer, and old sediment) containing about 1 g of dry matter, was placed in 40 mL centrifuge tubes and treated with 20 mL solution containing one of ten levels of P (0, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10, 25, 50, 100 mg P L⁻¹, and in an aerobic experiment, 250 mg P L⁻¹). The tubes were placed on a mechanical turn-around shaker for 24-hours at about 25 °C to reach equilibrium. Subsequently, samples were centrifuged for five minutes at 10,000 g, and then the supernatant was removed and passed through a 0.45 µm membrane filter.

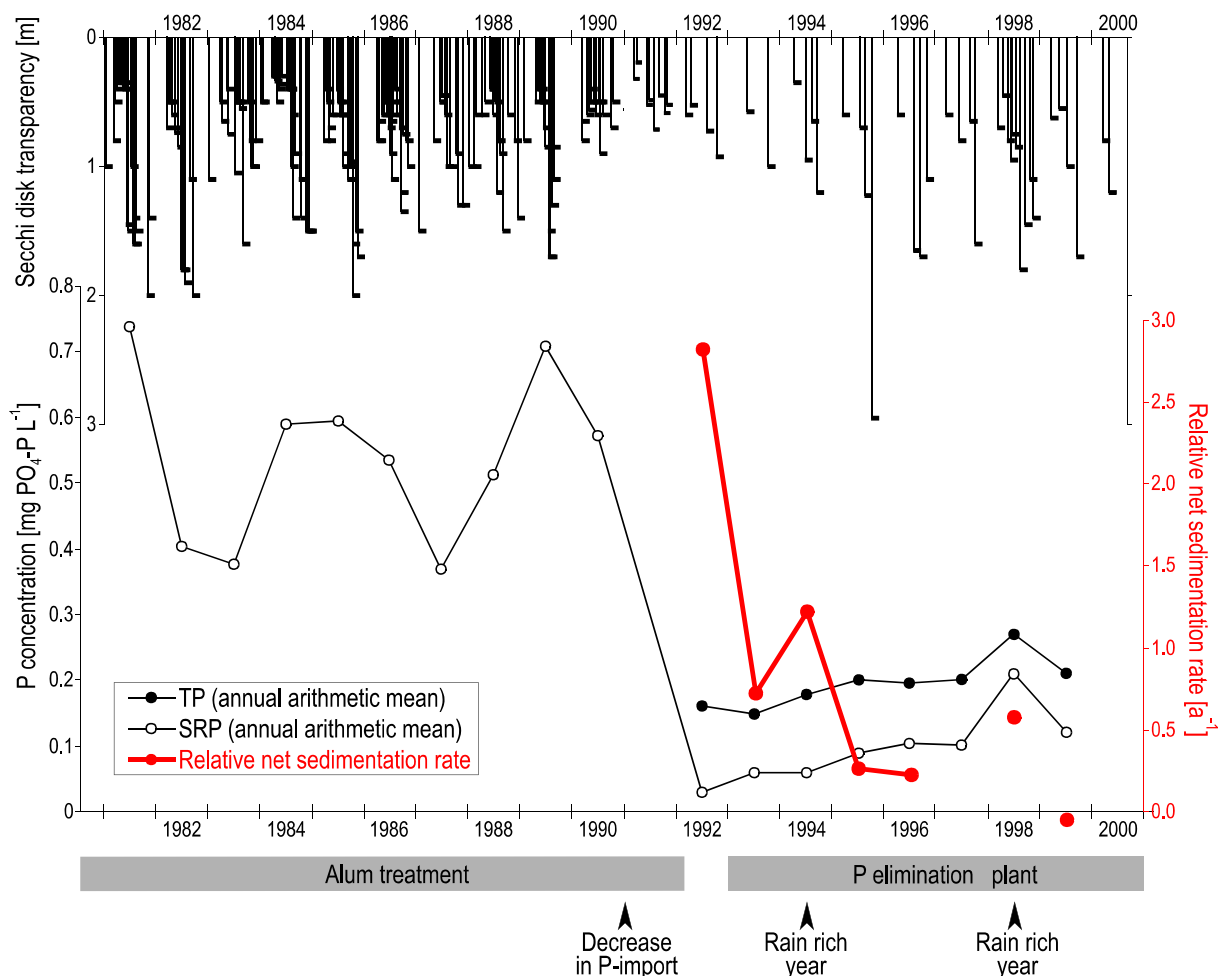


Fig. 8. Long-term trends (1981 - 2000) in Secchi disk transparency (single measurements), TP, SRP (annual arithmetic means), and relative net sedimentation rate (net sedimentation calculated from P balance, divided by the amount of P in the lake).

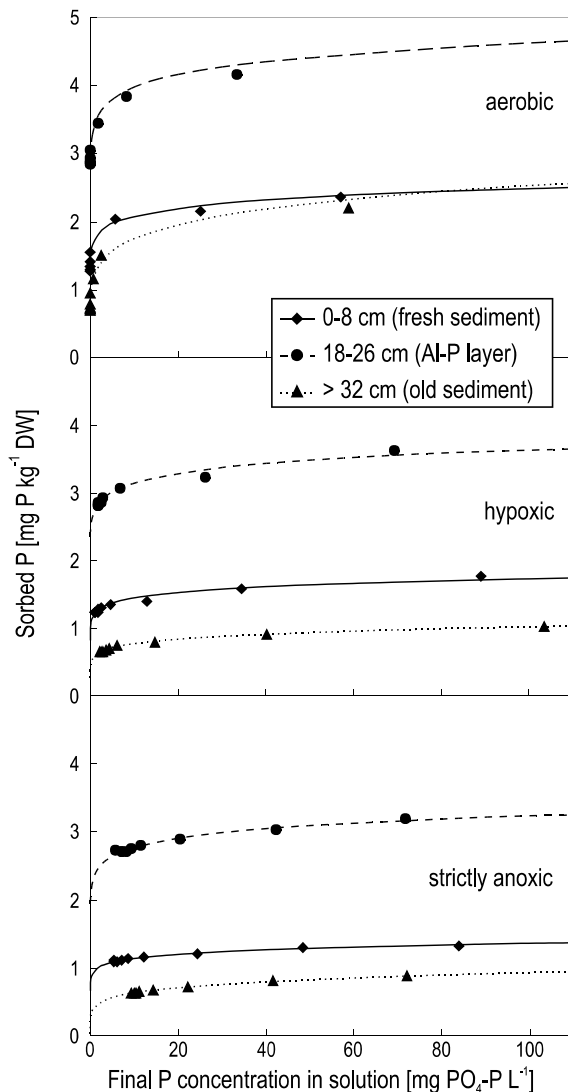


Fig. 9. Freundlich adsorption isotherms calculated for experimental data (single points) at approximately 22 °C for fresh sediment, Al-P layer, and old sediment under aerobic, hypoxic, and strictly anoxic conditions, taking into account already sorbed P.

Filtrates were analyzed for SRP, and differences between these values and initial concentrations were used to calculate changes of sediment P. The experiment was carried out under three different conditions: (1) aerobic conditions; (2) hypoxic conditions in a nitrogen-filled glove box; and (3) strictly anoxic conditions using bicarbonate-dithionite solution.

Phosphorus sorption of old sediment, Al-P layer, and fresh sediment were generally best

described using the Freundlich isotherm ($r^2 > 0.95$ in all experiments, Fig. 9). The P dissolved in the pore water, and P already sorbed by the sediment were considered in addition to the amount of P in solution at the beginning of the experiment. The amount of sorbed P was determined using a P fractionation according to Psenner et al. (1984), assuming that $\text{NH}_4\text{Cl-P}$, BD-P , and NaOH-SRP were sorbed, and in principle desorbable (Hartikainen et al. 1996). More P was bound under aerobic conditions than under hypoxic or strictly anoxic conditions. Less P sorption occurred using bicarbonate dithionite instead of a nitrogen atmosphere (Fig. 9) due to the extreme redox potential of bicarbonate dithionite. In all experiments sediment of the Al-P layer sorbed more P than sediment of the other layers.

Batch experiment to investigate the long-term sorption characteristics. In another experiment, sediment samples from the Al-P layer (18 to 26 cm) were treated with an initial concentration of $128.7 \text{ mg P L}^{-1}$. Four replicates were shaken for 39 days at 21°C under a N_2 atmosphere to determine in which P fractions sorption occurred. This experiment yielded a decrease of P in solution from 128.7 to $54.4 \pm 3.5 \text{ mg PO}_4\text{-P L}^{-1}$ (99.7 % probability), and an increase of P fixed on the sediment matrix from 3.8 to $5.1 \text{ mg P g}^{-1} \text{ DW}$. Additional P was not exclusively sorbed as Al bound P (NaOH-SRP : $+0.58 \text{ mg P g}^{-1} \text{ DW}$). Loosely sorbed P ($\text{NH}_4\text{Cl-P}$: $+0.24 \text{ mg P g}^{-1} \text{ DW}$), iron bound P (BD-P : $+0.28 \text{ mg P g}^{-1} \text{ DW}$), and calcium bound P (HCl-P : $+0.13 \text{ mg P g}^{-1} \text{ DW}$) were also increased at the end of the experiment. According to Rydin and Welch (1998) freshly settled Al can be expected to adsorb P from iron. But, with time, P migrating from deeper sediment layers may replenish free sites on iron oxyhydroxides, once the adsorption sites on Al are occupied.

In-situ experiment to investigate the long-term sorption characteristics. To investigate the long-term changes of sediment P bindings, a portion of a sediment sample of the Al-P layer

was fractionated, whereas the rest was locked in a peeper chamber and then exposed at the sediment-water interface for five months. After this time the sediment was fractionated. No significant release of P from the NaOH-SRP fraction was detectable. This experiment demonstrated the stability of Al-P.

References

- Hartikainen H., Pitkänen M., Kairesalo T. and Tuominen L. (1996) Co-occurrence and potential chemical competition of phosphorus and silicon in lake sediment. *Water. Res.* **30**, 2472-2478.
- Psenner R., Pucsko R. and Sager M. (1984) Fractionation of organic and inorganic phosphorus compounds in lake sediments. *Arch. Hydrobiol. Suppl.* **70**, 111-155.
- Rydin E. and Welch E. B. (1998) Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments. *Wat. Res.* **32**, 2969-2976.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, 31.07.02

Jörg Lewandowski

Lebenslauf

Jörg Lewandowski
Dipl.-Ing. Technischer Umweltschutz
Samariterstr. 13, 10247 Berlin
geboren am 11.05.1967 in Paderborn

- | | |
|---------------|---|
| seit 10/98 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Leibniz-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei, Berlin, im BMBF-Forschungsprojekt „Steuerung der P-Retention in Sedimenten durch seeinterne Maßnahmen: Erarbeitung eines Konzeptes für den Einsatz von Restaurierungsverfahren.“ |
| 01.10.98 | Beginn der Dissertation |
| 09/97 - 09/98 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Grundwasserwirtschaft der TU Dresden im Forschungsprojekt „Abschätzung der Emissionen aus Altablagerungen beim Grundwasserwiederanstieg infolge der Flutung von Tagebauen im Raum Hoyerswerda / Weißwasser anhand von Untersuchungen zur Schadstofffreisetzung und Bewertung des Transportverhaltens.“ |
| 05/96 - 04/97 | Praktikum beim U. S. Geological Survey und Projektarbeit „Natural Gradient Tracer Test in a Sand and Gravel Aquifer, Cape Cod, Massachusetts“ |
| 01/96 - 01/97 | Erstellung des Lehrbuchs „Schadstoffe im Boden: Eine Einführung in Analytik und Bewertung.“ |
| 04/94 - 06/95 | Diplomarbeit „Ein neues Praktikum zur Analytik von Schadstoffen im Boden: Konzept, Organisation, Versuche, Lehrmaterial.“ |
| 10/93 - 03/94 | Studium der Umweltnaturwissenschaften an der ETH Zürich |
| 04/92 - 03/95 | Studentischer Mitarbeiter der TU Berlin |
| 10/88 - 04/97 | Studium des Technischen Umweltschutzes an der TU Berlin |
| 03/88 - 08/88 | Praktikum bei der Nixdorf Computer AG Paderborn |
| 07/86 - 02/88 | Zivildienst bei der Johanniter-Unfall-Hilfe Paderborn |
| 06/86 | Abitur am Pelizaeus-Gymnasium in Paderborn |

Berlin, 31.07.02

Jörg Lewandowski

Publikationsliste

Referierte Aufsätze

- Lewandowski, J.; Schauser, I. & Hupfer, M. (2002). Long-term effects of phosphorus precipitations with alum in hypereutrophic Lake Süßer See (Germany). *Water Res.*, eingereicht.
- Schauser, I.; Lewandowski, J. & Hupfer, M. (2002). Decision support for the selection of an in-lake measure to influence the phosphorus retention in sediments. *Water Res.*, eingereicht.
- Lewandowski, J.; Schauser, I. & Hupfer, M. (2002). Bedeutung von Vor- und Nachuntersuchungen in der Seentherapie. *Wasser & Boden*, im Druck.
- Lewandowski, J.; Rüter, K. & Hupfer, M. (2002). Two-dimensional small-scale variability of pore water phosphate in freshwater lakes: Results from a novel dialysis sampler. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2039-2047.
- Lewandowski, J.; Schauser, I. & Hupfer, M. (2002). Die Bedeutung von Sedimentuntersuchungen bei der Auswahl geeigneter Sanierungs- und Restaurierungsmaßnahmen. *Hydrol. Wasserbewirtschaft.* **46**, 2-13.

Unreferierte Aufsätze und Monografien

- Hupfer, M. & Lewandowski, J. (2002). Steuerung der Wasserqualität eutrophierter Seen: Herausforderung für Wissenschaft und Praxis. *Wasser & Boden*, im Druck.
- Schauser, I.; Lewandowski, J.; Brüggemann, R. & Hupfer, M. (2000). Modification of the diagenesis and retention of phosphorus by in-lake measures. *Berichte des IGB* **10**, 161-170.
- Lewandowski, J.; Leitschuh, S. & Koss, V. (1997). *Schadstoffe im Boden: Eine Einführung in Analytik und Bewertung*. Berlin: Springer Verlag, 339 S.
- Goosmann, D.; Hies, T.; Lewandowski, J.; Morsch, R.; Müller, I.; Rolinger, M. & Summ, C. (1997). Kinder entdecken die Sonnenenergie. In: Altner, G.; Mettler-von Meibom, B.; Simonis, U. E. & von Weizsäcker, E. U. (Hrsg.). *Jahrbuch Ökologie 1998*. München: Beck Verlag, 215-220.
- Leitschuh, S. & Lewandowski, J. (1995). *Ein neues Praktikum zur Analytik von Schadstoffen im Boden: Konzept, Organisation, Versuche, Lehrmaterial*. TU Berlin, Institut für technischen Umweltschutz: Diplomarbeit, 254 S.

Berichte

- Hupfer, M.; Schauser, I.; Lewandowski, J.; Herzog, C. & Dollan, A. (2001). *Steuerung der Phosphor-Retention in Sedimenten durch seeinterne Maßnahmen: Erarbeitung eines Konzeptes für den Einsatz von Restaurierungsverfahren: Zwischenbericht*. BMBF (Fördernr. 02WT9822/4). Berlin: IGB, 25 S.

- Rheinfurth, U.; Hupfer, M.; Lewandowski, J. & Herzog, C. (2000). *Eutrophierungspotential der Sedimente beim Wiederanstau der Talsperre Bautzen*. Landestalsperrenverwaltung Sachsen, Talsperrenmeisterei Spree (Auftraggeb.). Berlin: IGB (Auftragneh.), 36 S.
- Lewandowski, J.; Schauser, I.; Hupfer, M.; Herzog, C.; Rheinfurth, U. & Schulz, M. (2000). *Steuerung der Phosphor-Retention in Sedimenten durch seeinterne Maßnahmen: Erarbeitung eines Konzeptes für den Einsatz von Restaurierungsverfahren: Zwischenbericht*. BMBF (Fördernr. 02WT9822/4). Berlin: IGB, 71 S.
- Hupfer, M.; Lewandowski, J.; Schauser, I. & Herzog, C. (1999). *Phosphor-Mobilisierungspotential von Sedimenten des Auensees (Leipzig)*. Stadt Leipzig, Amt für Umweltschutz (Auftraggeb.). Berlin: IGB (Auftragneh.), 35 S.
- Hupfer, M.; Schauser, I.; Lewandowski, J.; Herzog, C.; Brüggemann, R.; Holzbecher, E. & Pöthig, R. (1999). *Steuerung der Phosphor-Retention in Sedimenten durch seeinterne Maßnahmen: Erarbeitung eines Konzeptes für den Einsatz von Restaurierungsverfahren: Zwischenbericht*. BMBF (Fördernr. 02WT9822/4). Berlin: IGB, 81 S.
- Lewandowski, J. & Walther, W. (1998). *Abschätzung der Emissionen aus Altablagerungen beim Grundwasserwiederanstieg infolge der Flutung von Tagebauen im Raum Hoyerswerda / Weißwasser anhand von Untersuchungen zur Schadstofffreisetzung und Bewertung des Transportverhaltens*. SMUL (Fördernr. 13-8802.3522 /35). LfUG (Auftraggeb.). Dresden: TU Dresden, Institut für Grundwasserwirtschaft (Auftragneh.), 125 S.
- Lewandowski, J. & Pödey, H. (1997). *Natural gradient tracer test in a sand and gravel aquifer, Cape Cod, Massachusetts*. TU Berlin, Institut für technischen Umweltschutz: Projektarbeit, 122 S.

Vorträge und Poster

- Lewandowski, J. & Hupfer, M. (2002). Two-dimensional small-scale distribution of pore water phosphorus concentration in lake sediments. Banff: *9th International Symposium on the Interactions between Sediments and Water of the IASWS*, 05.-10.05.02, Vortrag.
- Hupfer, M.; Schauser, I. & Lewandowski, J. (2002). Vorgänge im Sediment und ihre Bedeutung für den Erfolg seeinterner Verfahren: Erfahrungen und Schlußfolgerungen. Berlin: *Workshop Seentherapie des IGB Berlin*, 18.-20.03.02, Vortrag.
- Lewandowski, J.; Schauser, I. & Hupfer, M. (2002). Auswahl seeinterner Verfahren zur Beeinflussung der P-Retention von Seesedimenten: I. Untersuchungsmethoden. Berlin: *Workshop Seentherapie des IGB Berlin*, 18.-20.03.02, Vortrag.
- Schauser, I.; Lewandowski, J. & Hupfer, M. (2002): Auswahl seeinterner Verfahren zur Beeinflussung der P-Retention von Seesedimenten: II. Einfache Entscheidungshilfe. Berlin: *Workshop Seentherapie des IGB Berlin*, 18.-20.03.02, Vortrag.
- Schauser, I.; Lewandowski, J.; Nürnberg, G. & Hupfer, M. (2001). A simple decision-support system for the choice of the most appropriate in-lake measure to influence the phospho-

rus-retention of lake sediments. Madison: 21th Annual International Symposium of the NALMS, 07.-09.11.2001, Vortrag.

Lewandowski, J.; Schauser, I.; Rüter, K. & Hupfer, M. (2001). Räumliche Heterogenität der SRP-Porenwasserkonzentrationen in Sedimenten. Kiel: *Jahrestagung der DGL*, 17.-21.09.01, Vortrag.

Schauser, I.; Lewandowski, J. & Hupfer, M. (2001). Einfaches Entscheidungssystem für die Auswahl des am besten geeigneten seeinternen Verfahrens zur Beeinflussung der P-Retention von Seesedimenten. Kiel: *Jahrestagung der DGL*, 17.-21.09.01, Vortrag.

Lewandowski, J.; Schauser, I. & Hupfer, M. (2001). Räumliche Heterogenität von Sedimenten: Zweidimensionale kleinräumige Strukturen der SRP-Konzentrationen in Porenwässern limnischer Sedimente. Berlin: *Kolloquien des IGB Berlin*, 21.06.01, Vortrag.

Lewandowski, J.; Schauser, I. & Hupfer, M. (2000). Langzeitwirkung jahrzehntelang wiederholter seeinterner Fällungen mit Aluminiumsulfat auf den Phosphor-Haushalt eines durchflossenen polymiktischen Sees. Magdeburg: *Jahrestagung der DGL*, 18.-22.09.00, Vortrag.

Hupfer, M.; Lewandowski, J. & Röncke, H. (2000). Langzeitwirkung einer seeinternen Fällung mit Aluminiumsulfat auf den Phosphor-Haushalt eines Kiesbaggersees. Magdeburg: *Jahrestagung der DGL*, 18.-22.09.00, Vortrag.

Lewandowski, J.; Schauser, I. & Hupfer, M. (2000). Langfristige Retentionswirkung einer Al-Fällung im Süßen See: Teil 1: Feld- und Laborversuche. Bad Herrenalb: *7. Frühdiagenese Workshop*, 11.-14.09.00, Vortrag.

Schauser, I.; Lewandowski, J. & Hupfer, M. (2000). Langfristige Retentionswirkung einer Al-Fällung im Süßen See: Teil 2: Modellierung. Bad Herrenalb: *7. Frühdiagenese Workshop*, 11.-14.09.00, Vortrag.

Schauser, I.; Lewandowski, J. & Hupfer, M. (1999). Veränderung der Phosphor Diagenese und Retention durch seeinterne Maßnahmen: Konzept eines BMBF-Projekts. Rostock: *Jahrestagung der DGL*, 27.09.-01.10.99, Poster.

Schauser, I.; Lewandowski, J. & Hupfer, M. (1999). Auswirkungen von Restaurierungsverfahren auf Phosphor-Umsatz- und Transportprozesse im Sediment: Konzept eines BMBF-Projekts. Neuglobsow: *6. Frühdiagenese Workshop*, 12.-16.04.99, Poster.

Berlin, 31.07.02

Jörg Lewandowski